

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-509332

(43) 公表日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
G 0 3 C 1/498

識別記号

F I  
G 0 3 C 1/498

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 62 頁)

(21) 出願番号 特願平9-506205  
(86) (22) 出願日 平成8年(1996) 6月13日  
(85) 翻訳文提出日 平成10年(1998) 1月19日  
(86) 国際出願番号 PCT/EP 96/02581  
(87) 国際公開番号 WO 97/04355  
(87) 国際公開日 平成9年(1997) 2月6日  
(31) 優先権主張番号 95201968. 5  
(32) 優先日 1995年7月18日  
(33) 優先権主張国 ヨーロッパ特許庁 (EP)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, US

(71) 出願人 アグフアーゲヴェルト・ナームローゼ・フエンノートシャツプ  
ベルギー・ビー2640モルトセル・セブテストラート27  
(72) 発明者 ウィッターホーベン, ヘルマン  
ベルギー・ビー2640モルトセル・セブテストラート27・アイ アイイー3800・アグフアーゲヴェルト・ナームローゼ・フエンノートシャツプ  
(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性媒体からコーティングされるフォトサーモグラフィ記録材料

(57) 【要約】

支持体並びに有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩と触媒的に関連する感光性ハロゲン化銀、それと熱作用関係にある有機カルボン酸の該実質的に非感光性の銀塩のための有機還元剤および結合剤を含んでなるフォトアドレス可能で熱で現像可能な要素を含んでなるフォトサーモグラフィ記録材料であって、該結合剤が非-蛋白質系の水溶性結合剤、非-蛋白質系の水-分散性結合剤または非-蛋白質系の水溶性結合剤と非-蛋白質系の水-分散性結合剤の混合物を含んでなり、そしてフォトアドレス可能で熱で現像可能な要素は水性媒体からコーティングされそして湿潤-処理段階なしに安定な像を形成できることを特徴とするフォトサーモグラフィ記録材料、フォトサーモグラフィ記録材料の製造方法およびそのためのフォトサーモグラフィ記録方法。

Figure 1



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

1. 支持体並びに有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩と触媒的に関連する感光性ハロゲン化銀、それと熱作用関係にある有機カルボン酸の該実質的に非感光性の銀塩のための有機還元剤および結合剤を含んでなるフォトアドレス可能で熱で現像可能な要素を含んでなるフォトサーモグラフィ記録材料であって、該結合剤が非-蛋白質系の水溶性結合剤、非-蛋白質系の水-分散性結合剤または非-蛋白質系の水溶性結合剤と非-蛋白質系の水-分散性結合剤の混合物を含んでなることを特徴とするフォトサーモグラフィ記録材料。
2. 該結合剤が重合体ラテックスである、請求の範囲第 1 項記載のフォトサーモグラフィ記録材料。
3. 該重合体ラテックスが 47.5 重量%のメタクリル酸メチル、47.5 重量%のブタジエンおよび 5 重量%のイタコン酸よりなる三元共重合体の水性分散液；50 重量%のアクリル酸エチル、33.5 重量%のメタクリル酸メチルおよび 16.5 重量%のメタクリル酸よりなる三元共重合体の水性分散液；95 重量%のアクリル酸エチルおよび 5 重量%のメタクリル酸よりなる共重合体の水性；並びにリネオリックに富んだ脂肪酸をベースにした短油ウレタンアルキド樹脂エマルジョンの水性分散液よりなる群から選択される、請求の範囲第 2 項記載のフォトサーモグラフィ記録材料。
3. 該結合剤がジエン-単量体およびメタクリレートよりなる群から選択される単量体単位を含んでなる重合体である、請求の範囲第 1 または 2 項に記載のフォトサーモグラフィ記録材料。
4. 該結合剤がスチレンおよびアクリレートよりなる群から選択される単量体単位を含んでなる重合体である、請求の範囲第 1 または 2 項に記載のフォトサーモグラフィ記録材料。
6. 該フォトアドレス可能で熱で現像可能な要素が、保護層が付与されている、前記請求の範囲のいずれかに記載のフォトサーモグラフィ記録材料。
7. 該フォトアドレス可能で熱で現像可能な要素がさらに波長範囲 600 ~ 1100 nm における吸収極大を有する染料を含んでなる、前記請求の範囲のいずれ

かに記載のフォトサーモグラフィ記録材料。

8. ( i ) 有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩の粒子の懸濁液を製造し、

( ii ) フォトサーモグラフィ像形成に必要な成分を含有する 1 種の水性分散液または複数の水性分散液を製造し、

( iii ) 該 1 種の水性分散液または複数の水性分散液を支持体上にコーティングする段階を含んでなる、請求の範囲第 1 ～ 7 項のいずれかに記載のフォトサーモグラフィ記録材料の製造方法。

9. 有機カルボン酸またはその塩の水溶液または懸濁液、および銀塩の水溶液の水性液体への同時計量添加、並びに該有機カルボン酸またはその塩の該水溶液または懸濁液の該計量添加により有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩の粒子の該懸濁液を製造し、および／または該銀塩の該水溶液を該水性液体中の銀イオンの濃度または該銀塩のアニオンの濃度により調節する、請求の範囲第 8 項記載の方法。

1 0. 該方法がさらに該感光性ハロゲン化銀の粒子を有機カルボン酸の該実質的に非感光性の銀塩の粒子と関連している過剰の銀イオンから製造する段階を含んでなる、請求の範囲第 8 または 9 項に記載のフォトサーモグラフィ記録材料の製造方法。

1 1. ( i ) 請求の範囲第 1 ～ 7 項のいずれかに記載のフォトサーモグラフィ記録材料を該フォトサーモグラフィ記録材料が感受性である化学線源に像通りに露呈し、そして ( ii ) 該像通りに露呈されたフォトサーモグラフィ記録材料を熱的に現像する段階を含んでなるフォトサーモグラフィ記録方法。

## 【 発 明 の 詳 細 な 説 明 】

水性媒体からコーティングされるフォトサーモグラフィ記録材料

## 記 述

## 発 明 の 分 野

本発明は水性媒体からコーティングできるフォトアドレス可能で熱で現像可能な要素(photo-addressable thermally developable element)を含んでなるフォトサーモグラフィ記録材料に関する。

## 発 明 の 背 景

熱による像形成法すなわちサーモグラフィは像が熱エネルギーの使用により形成される記録方法である。

サーモグラフィでは3種の方式が知られている：

1. 化学的または物理的方法により色または光学濃度を変化させる物体を含有する記録材料の像通りの加熱による可視像パターンの直接的な熱による形成。

2. 化学的または物理的方法に必要な他の成分を含有する受容体要素への色または光学濃度における変化をもたらす化学的または物理的方法に必要な成分の像通りの転写、その後の色または光学濃度における変化をもたらすための均一な加熱。

3. 像通りに加熱された供与体要素から受容体要素上への着色された種の転写により可視像パターンが形成される熱による染料転写印刷。

タイプ1のサーモグラフィ材料は、紫外線、可視光線または赤外線への露呈後に色または光学濃度における変化をもたらすサーモグラフィ方法に触媒作用を与えるかまたは沈殿することができる感光剤を加えることにより、フォトサーモグラフィにすることができる。

フォトサーモグラフィ材料の例はいわゆる3Mカンパニー(3M Company)の「ドライシルバー(Dry Silver)」写真材料であり、それらはD. A. Morgan in "Handbook of Imaging Science", edited by A. R. Diamond, page 43, published by Marcel Dekker in 1991 により論評されている。

U S - P 3 , 1 5 2 , 9 0 4 は、X線波長および5ミクロン波長の間の放射線波

長により遊離金属に還元できそしてシート上に横方向に実質的に均一に分布されており、そして像形成成分として周囲条件下で実質的に潜在性であり且つ遊離金属による反応を開始して色における可視変化を生ずることができる炭素原子および酸化剤としての重金属塩とは異なる有機銀塩並びにさらに炭素原子を含有する有機還元剤を含んでなる酸化－還元反応組み合わせ物を含んでなり、放射線－感受性重金属塩が 1 0 0 万部の酸化－還元反応組み合わせ物当たり約 5 0 ～ 約 1 0 0 0 部の間の量で存在する放射線－感受性重金属塩を含んでなる像再現シートを開示している。

実質的に非感光性の有機銀塩、有機銀塩と密に触媒的に関連する感光性ハロゲン化銀および有機銀塩のための還元剤を基にしたそのようなフォトサーモグラフィ材料に関する標準的な教示は、有機銀塩を、場合により別の場で製造されたハロゲン化銀の存在下で、水性媒体中で製造しそして沈殿させそして分散液をコーティングするための有機溶媒中への分散前に乾燥することであり、ハロゲン化銀は U S - P 3 , 0 8 0 , 2 5 4 に記載されているように別の場で製造されそして有機銀塩の分散液に加えるかまたは U S - P 3 , 8 3 9 , 0 4 9 に開示されているように有機銀塩の製造中に存在するかまたは U S - P 3 , 4 5 7 , 0 7 5 に開示されて

いるようにハロゲン化物イオン源との反応により有機銀塩からその場で製造される。後者の場合、有機銀塩と無機または有機性であってよいハロゲン化物イオン源との反応は溶媒中への有機銀塩の分散後に起きそしてその結果として反応は非－水性媒体中で起きる。

この製造方法は、有機銀塩を水中での生成後に溶媒中への分散前に分離しそして乾燥しなければならないため、非常に非効率的であり、溶媒の蒸発がコーティング工程中に起きるため環境的に健全でなくそしてそれは有機銀塩分散液の製造中のプラントの長い利用を含みそしてコーティングは溶媒爆発防止手段および環境への溶媒放出を防止するための溶媒回収の必要性のために費用のかかるプラントを必要とする。

さらに、感光性ハロゲン化銀を水を含む媒体中で分光的に増感することは

、これによりさらに広範囲の分光増感染料の使用が可能になるため、望ましい。

U S - P 4 , 5 2 9 , 6 8 9 の発明は、( a ) 実質的に非感光性スルフィン酸銀、( b ) 写真ハロゲン化銀乳剤、( c ) 現像(還元)剤、および( d ) 結合剤を含んでなり、スルフィン酸銀がヘキサデシルスルフィン酸銀、ドデシルスルフィン酸銀、ノニルスルフィン酸銀、3 - フェニルプロピルスルフィン酸銀、およびシクロヘキシルスルフィン酸銀よりなる群から選択され、そして結合剤がラテックスであることを特徴とするフォトサーモグラフィフィルム組成物を開示することによりこの欠点を改善しようと試みている。U S - P 4 , 5 2 9 , 6 8 9 による好適な態様では、( a ) はヘキサデシルスルフィン酸銀であり、( b ) は化学的に増感されたゼラチノーハロゲン化銀ネガまたは直接ポジ乳剤であり、( c ) はフェニドンまたはジメゾン部分であり、そして( d ) はアクリレー

トラテックスである。U S - P 4 , 5 2 9 , 6 8 9 の詳細な記述によると、ラテックス重合体または共重合体の代表例はメタクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリルエチル、ポリスチレン、メタクリル酸メチルーアクリル酸などである。さらに、U S - P 4 , 5 2 9 , 6 8 9 に開示されている発明に従う全ての実施例では、フォトサーモグラフィフィルム組成物の露光および熱現像後にそれをチオ硫酸アンモニウムを用いて 1 分間固定し、その後に流水の中で洗浄しそして乾燥して像の未露光領域のプリントアップ(print up) (黒色化) を避けることが必要である。U S - P 4 , 5 2 9 , 6 8 9 の発明の実施例に開示されているフォトサーモグラフィフィルム組成物の湿潤固定に関するこの必要性が基本的なハロゲン化銀乳剤材料に比べたいわゆる「ドライシルバー(Dry Silver)」フォトサーモグラフィ材料の本質的な利点、すなわち湿潤処理の回避、を台なしにしてしまう。

それ故、この分野における 4 0 年間にわたる連続的な研究にもかかわらず、最近の教示のこれらの欠点のない実質的に非感光性の有機銀塩、有機銀塩と密に触媒的に関連する感光性ハロゲン化銀および有機銀塩のための還元剤を基にしたフォトサーモグラフィ材料の製造方法は我々が知っている限りまだ開発されていない。

発明の目的

本発明の第一の目的は、優れた像形成性質を有するフォトアドレス可能で熱で現像可能な要素を含んでなるフォトサーモグラフィ記録材料を提供することである。

本発明の第二の目的は、実質的に非感光性の有機銀塩、それと触媒的に関連する感光性ハロゲン化銀および有機銀塩のための有機還元剤をベ

ースにし、有機酸銀塩の必要な中間的乾燥なしに製造することができるフォトアドレス可能で熱で現像可能な要素を含んでなるフォトサーモグラフィ記録材料を提供することである。

本発明の別の目的は、実質的に非感光性の有機銀塩、それと触媒的に関連する感光性ハロゲン化銀および有機銀塩のための有機還元剤をベースにし、水性媒体からコーティングすることができるフォトアドレス可能で熱で現像可能な要素を含んでなるフォトサーモグラフィ記録材料を提供することである。

本発明の他の目的は、湿潤処理段階なしで像形成後に減じられたプリントアップを有するフォトサーモグラフィ記録材料を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、安定な像を得るための湿潤処理段階を必要としないフォトサーモグラフィ記録材料を提供することである。

本発明のさらに別の目的は、上記の改良された特徴を有するフォトサーモグラフィ記録材料を提供することである。

本発明の他の目的および利点は以下の記述から明らかになるであろう。

#### 発明の要旨

本発明によれば、支持体並びに有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩と触媒的に関連する感光性ハロゲン化銀、それと熱作用関係にある有機カルボンの実質的に非感光性の銀塩のための有機還元剤および結合剤を含んでなるフォトアドレス可能で熱で現像可能な要素を含んでなるフォトサーモグラフィ記録材料であって、結合剤が非-蛋白質系の水溶性結合剤、非-蛋白質系の水-分散性結合剤または非-蛋白質系の水溶性結合剤および非-蛋白質系の水-分散性結合剤の混合物であること

を特徴とするフォトサーモグラフィ記録材料が提供される。フォトアドレス可能で熱で現像可能な要素は水性媒体からコーティングされそして湿潤処理段階なしに安定な像を形成することができる。

有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩の粒子の懸濁液を製造し、(ii) フォトサーモグラフィ像形成に必要な成分を含有する1種の水性分散液または複数の水性分散液を製造し、(iii) 1種の水性分散液または複数の水性分散液を支持体上にコーティングする段階を含んでなる、上記のフォトサーモグラフィ記録材料の製造方法もまた提供される。

(i) 上記のフォトサーモグラフィ記録材料をフォトサーモグラフィ記録材料が感受性である化学線源に像通りに露呈し、そして(ii) 該像通りに露呈されたフォトサーモグラフィ記録材料を熱的に現像する段階を含んでなるフォトサーモグラフィ記録方法もさらに提供される。

本発明の好適な態様は発明の詳細な記述に開示されている。

#### 発明の詳細な記述

本発明を添付図面を参照しながら以下で例を挙げて記述する。図1は本発明の実施例69の製造過程で製造されるベヘン酸銀/臭化銀分散液の50,000倍の倍率の透過型電子顕微鏡写真を示す。

#### 水性

本発明の目的のための水性という語は水と水-混和性有機溶媒、例えばアルコール類、例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、イソ-アミルアルコール、オクタノール、セチルアルコールなど；グリコール類、例えばエチレングリコール；グリセリン；N-メチルピロリドン；メトキシプロパノール；並びにケトン類、例えば2-プロパノンおよび2-ブタノンなど、との混合物を含む。

#### 水-分散性および水溶性結合剤

本発明によれば、フォトアドレス可能で熱で現像可能な要素は非-蛋白質系の水溶性結合剤、非-蛋白質系の水-分散性結合剤または非-蛋白質系の水溶性結合剤と非-蛋白質系の水-分散性結合剤の混合物を含んでなる結合剤を含んでな



る。

本発明の好適な態様では、結合剤は重合体ラテックスである。本発明の特に好適な態様では、重合体ラテックスは47.5重量%のメタクリル酸メチル、47.5重量%のブタジエンおよび5重量%のイタコン酸よりなる三元共重合体の水性分散液；50重量%のアクリル酸エチル、33.5重量%のメタクリル酸メチルおよび16.5重量%のメタクリル酸よりなる三元共重合体の水性分散液；95重量%のアクリル酸エチルおよび5重量%のメタクリル酸よりなる共重合体の水性；並びにリネオリック(lineolic)に富んだ脂肪酸をベースにした短油ウレタンアルキド樹脂エマルジョンの水性分散液よりなる群から選択される。重合体ラテックスの製造は"Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition", published by John Wiley & Sons, New York in 1995, pages 51 to 68；"Emulsion Polymerization", by D. C. Blackley, published by Applied Science, London in 1975；contribution by G. Lichti, R. G. Gilbert and D. H. Napper in "Emulsion Polymerization", edited by I. Piirma and published by Academic Press in 1982；および the contribution by D. H. Napper and R. G. Gilbert in "Comprehensive Polymer Science", edited by G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo and P. Sigwalt and published by Pergamon Press, New York in 1989 に記載されている。

特に好適な態様では、結合剤はジエン-単量体およびメタクリレートよりなる群から選択される単量体単位を含んでなる重合体である。

別の特に好適な態様では、結合剤はスチレンおよびアクリレートよりなる群から選択される単量体単位を含んでなる重合体である。

本発明に従う非-蛋白質系の水溶性結合剤、非-蛋白質系の水-分散性結合剤または非-蛋白質系の水溶性結合剤と非-蛋白質系の水-分散性結合剤の混合物の選択における重要な予備条件はそれらが存在する他の成分と連続層を形成するそれらの能力である。

水-分散性結合剤はいずれかの水-不溶性重合体、例えば水-不溶性セルロース誘導体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン系不飽和化合物から誘導される重合体、例えばポリ

塩化ビニル、後一塩素化されたポリ塩化ビニル、塩化ビニルおよび塩化ビニリデンの共重合体、塩化ビニルおよび酢酸ビニルの共重合体、ポリ酢酸ビニルおよび部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、繰り返しビニルアルコール単位の一部だけがアルデヒドと反応していてもよい出発物質としてのポリビニルアルコールから製造されるポリビニルアセタール類、好適にはポリビニルブチラール、アクリロニトリルおよびアクリルアミドの共重合体、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリスチレンおよびポリエチレンまたはそれらの混合物であることができる。少量のビニルアルコール単位を含有する特に適するポリビニルブチラールはモンサント(Monsanto) U S A の商品名ブトバル(BUTVAR) B 79として販売されておりそして紙および適当に下塗りされたポリエステル支持体に良好な接着性を与える。溶解する重合体の最小粒子を生ずる非常に小さい重合体粒子およびそれよりわずかに大きい分散液中のもの場合には重合体

分散液および重合体溶液の間には明白な区切られた変移がないことに注意すべきである。

本発明に従う適する水一分散された重合体の例は、ジエンー(メタ)アクリレート共重合体(バインダー(BINDER) 01~バインダー04)、スチレンーブタジエンー共重合体(バインダー05~バインダー10)、スチレンー(メタ)アクリレート共重合体(バインダー11~バインダー16)、アクリロニトリルー共重合体(バインダー17~バインダー20)、(メタ)アクリレート共重合体(バインダー21~30)、エチレンー重合体および共重合体(バインダー31)、塩素含有単量体の塩素化された重合体および重合体(バインダー32~バインダー35)、酢酸ビニルの重合体および共重合体(バインダー36~バインダー40)、種々の重縮合重合体(バインダー41~バインダー55)、エポキシ樹脂(バインダー56)並びにメラミン樹脂(バインダー57)である。市販の生成物の場合には、主要な共単量体だけがそれらの濃度と共に既知であるなら以下に示されている。これらの生成物の結合剤は以下に示されている少量の共重合された親水性単量体、例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、マレ

イン酸および置換されたマレイン酸などを含有していてもよい。さらに、界面活性剤および可塑剤が存在していてもよくそして分散媒体は少量の水-混和性有機溶媒を水の他に含有していてもよい。

バインダー 01 : 45 重量%のメタクリル酸メチル、45 重量%のブタジエンおよび 10 重量%のイタコン酸よりなる共重合体；

バインダー 02 : 47.5 重量%のメタクリル酸メチル、47.5 重量%のブタジエンおよび 5 重量%のイタコン酸よりなる共重合体；

バインダー 03 : 47.5 重量%のメタクリル酸メチル、47.5 重量%のイソブレンおよび 5 重量%のイタコン酸よりなる共重合体；

バインダー 04 : 50 重量%のメタクリル酸メチルおよび 50 重量%のブタジエンよりなる共重合体；

バインダー 05 : バイエル(BAYER)からのバースタル(BAYSTAL)<sup>TM</sup> P 2005、スチレンおよびブタジエンを基にした共重合体；

バインダー 06 : バイエル(BAYER)からのバースタル(BAYSTAL)<sup>TM</sup> P 2000、スチレンおよびブタジエンを基にした共重合体；

バインダー 07 : バイエル(BAYER)からのバースタル(BAYSTAL)<sup>TM</sup> P VP KA 8588、スチレンおよびブタジエンを基にした共重合体；

バインダー 08 : バイエル(BAYER)からのバースタル(BAYSTAL)<sup>TM</sup> P VP KA 8588 V1、スチレンおよびブタジエンを基にした共重合体；

バインダー 09 : バイエル(BAYER)からのバースタル(BAYSTAL)<sup>TM</sup> P 1800、スチレンおよびブタジエンを基にした共重合体；

バインダー 10 : バイエル(BAYER)からのバースタル(BAYSTAL)<sup>TM</sup> P VP KA 8525、スチレンおよびブタジエンを基にした共重合体；

バインダー 11 : 4.5 重量%のスチレン、48.7 重量%のメタクリル酸メチル、20 重量%のメタクリル酸および 26.8 重量%のアクリル酸ブチルよりなる共重合体；

バインダー 12 : UCB からのウセクリル(UCECRYL)<sup>TM</sup> 812B、スチレン-アクリレート-共重合体；

バインダー 13 : D S M からのウラムル (URAMUL)<sup>TM</sup> X P 8 9 S C、自己-架橋結合性スチレン-アクリレート-共重合体 ;

バインダー 14 : D S M からのウラムノレ (URAMUL)<sup>TM</sup> X P 2 8 8 S C、自己-架橋結合性スチレン-アクリレート-共重合体 ;

バインダー 15 : D S M からのウラムノレ (URAMUL)<sup>TM</sup> X P 3 4 1 S C、自己-架橋結合性スチレン-アクリレート-共重合体 ;

バインダー 16 : バイエル (BAYER) からのバイヒドロルン (BAYHYDROL)<sup>TM</sup> V P L S 2 9 7 7 E、スチレンおよびメタクリル酸メチルを基にした共重合体 ;

バインダー 17 : バイエル (BAYER) からのアクラレン (ACRALEN)<sup>TM</sup> B S、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル-共重合体 ;

バインダー 18 : バイエル (BAYER) からのペルブナン (PERBUNAN)<sup>TM</sup> N ラテックス (LATEX) 3 4 1 5 M、アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸-共重合体 ;

バインダー 19 : バイエル (BAYER) からのユーデルム (EUDERM)<sup>TM</sup> ディスパーション (DISPERSION) 3 2 A、アクリル酸ブチル-アクリロニトリル-メタクリル酸-共重合体 ;

バインダー 20 : バイエル (BAYER) からのユーデルム (EUDERM)<sup>TM</sup> ディスパーション (DISPERSION) 9 2 A、アクリル酸ブチル-アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-メタクリル酸-共重合体 ;

バインダー 21 : 37 重量% のアクリル酸エチル、46.5 重量% のメタクリル酸メチルおよび 16.5 重量% のメタクリル酸よりなる三元共重合体 ;

バインダー 22 : 50 重量% のアクリル酸エチル、33.5 重量% のメタクリル酸メチルおよび 16.5 重量% のメタクリル酸よりなる共重合体 ;

バインダー 23 : 95 重量% のアクリル酸エチルおよび 5 重量% のメタクリル酸よりなる共重合体 ;

バインダー 24 : ポリビニル・ヘミイ (POLYVINYL CHEMIE) からのネオクリル (NEOCRYL)<sup>TM</sup> A 5 5 0、ポリメタクリル酸メチル ;

バインダー 25 : ヘキスト (HOECHST) からのモウイリス (MOWILITH)<sup>TM</sup> D M 7 7 1

、アクリル酸ブチル-メタクリル酸メタクリル-共重合体；

バインダー 26：ワッカー(WACKER)からのヴィナパス(VINNAPAS)<sup>TM</sup>ディスパージョン(DISPERSION)LL990、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリレート-共重合体；

バインダー 27：バイエル(BAYER)からのバイヒドロル(BAYHYDROL)<sup>TM</sup>VPLS2940E、ヒドロキシー基を含有するアクリレート-重合体；

バインダー 28：53重量%のアクリル酸ブチル、45重量%のメタクリル酸メチルおよび2重量%の2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパノールスルホン酸のナトリウムよりなる三元共重合体；

バインダー 29：ローム・アンド・ハース(ROHM & HAAS)からのロハフロック(ROHAFLOC)<sup>TM</sup>F50、アクリレート樹脂；

バインダー 30：85重量%のメタクリル酸ブチル、10重量%のアクリル酸ブチルおよび5重量%のN-ジアセトンアクリルアミドよりなる三元共重合体；

バインダー 31：ヘキスト(HOECHST)からのホルダマー(HORDAMER)<sup>TM</sup>PE02、ポリエテン分散液；

バインダー 32：ICIからのハロフレックス(HALOFLEX)<sup>TM</sup>208、塩素化されたポリエテンラテックス；

バインダー 33：ワッカー(WACKER)からのヴィナパス(VINNAPAS)<sup>TM</sup>ディスパージョン(DISPERSION)CEF19、酢酸ビニル-エテン-塩化ビニル-共重合体；

バインダー 34：ソルベイ(SOLVAY)からのイキサン(IXAN)<sup>TM</sup>WA36、塩化ビニリデンを含有する共重合体；

バインダー 35：ソルベイ(SOLVAY)からのイキサン(IXAN)<sup>TM</sup>WA50、塩化ビニリデン-メタクリル酸メチル-共重合体；

バインダー 36：ヘキスト(HOECHST)からのモウイリス(MOWILITH)<sup>TM</sup>DO25、可塑剤としての10.8%のフタル酸ジブチルおよびラテックス用の乳化剤/安定剤としてのポリビニルアルコールを有するポリ酢酸ビニル；

バインダー 37：ヘキスト(HOECHST)からのモウイリス(MOWILITH)<sup>TM</sup>D50、ラテックス用の乳化剤/安定剤としてのポリビニルアルコールを有するポリ酢酸ビ

ニル；

バインダー 3 8 : ヘキスト (HOECHST) からのモウイリス (MOWILITH)<sup>TM</sup> D H L、ラ  
テックス用の乳化剤／安定剤としてのポリビニルアルコールを有するポリ酢酸ビ  
ニル；

バインダー 3 9 : セキスイ (SEKISUI) からの S - L E C<sup>TM</sup> K W 1、酢酸ビニル、  
ビニルアルコール－ビニルアセタール－共重合体；

バインダー 4 0 : モンサント (MONSANTO) からのブトバル (BUTVAR)<sup>TM</sup> ディスパー  
ジョン (DISPERSION)、ビニルブチラール－ビニルアルコール－酢酸ビニル－共重  
合体；

バインダー 4 1 : 界面活性剤を含まない水中に分散された 2 6 . 5 モル % のテレ  
フタル酸、2 0 モル % のイソフタル酸、7 モル % のスルホーイ

ソフタル酸のナトリウム塩および 5 0 モル % のエテングリコールよりなるポリエ  
ステル；

バインダー 4 2 : ローネーブーラン (RHONE-POULENC) からのゲロル (GEROL)<sup>TM</sup> P S  
2 0、テレフタル酸－イソフタル酸－スルホーイソフタル酸－エテングリコール  
－ジエテングリコール－コポリエステル；

バインダー 4 3 : イーストマン－コダック (EASTMAN-KODAK) からのイーストマン (EASTMAN)<sup>TM</sup> A Q 2 9 D、イソフタル酸－ジエテングリコール－コポリエステル；

バインダー 4 4 : イーストマン－コダック (EASTMAN-KODAK) からのイーストマン (EASTMAN)<sup>TM</sup> A Q 3 8 D、コポリエステル；

バインダー 4 3 : イーストマン－コダック (EASTMAN-KODAK) からのイーストマン (EASTMAN)<sup>TM</sup> A Q 2 9 D、イソフタル酸－ジエテングリコール－コポリエステル；

バインダー 4 4 : イーストマン－コダック (EASTMAN-KODAK) からのイーストマン (EASTMAN)<sup>TM</sup> A Q 3 8 D、コポリエステル；

バインダー 4 5 : イーストマン－コダック (EASTMAN-KODAK) からのイーストマン (EASTMAN)<sup>TM</sup> A Q 5 5 D、イソフタル酸－スルホー (イソもしくはテレ) フタル酸－  
ジエテングリコール－エテングリコール－コポリエステル；

バインダー 4 6 : バイエル (BAYER) からのバイデルム (BYDERM)<sup>TM</sup> フィニッシュ (FI

NISH) 8 0 U D、脂肪族ポリウレタン分散液；

バインダー 4 7：バイエル (BAYER) からのインプラニル (IMPRANIL) <sup>TM</sup> D L V、ポリエステルウレタン分散液；

バインダー 4 8：バイエル (BAYER) からのインプラニル (IMPRANIL) <sup>TM</sup> 4

3 0 5 6、ポリウレタン分散液；

バインダー 4 9：バイエル (BAYER) からのインプラニル (IMPRANIL) <sup>TM</sup> 4 3 0 3 2、ポリウレタン分散液；

バインダー 5 0：ユニオン・キャンプ・ヘム (UNION CAMP CHEM)、からのユニレズ (UNIREZ) <sup>TM</sup> 3 3 7 2、溶解した脂肪酸およびアルキルジアミンを基にしたポリアミド分散液；

バインダー 5 1：バイエル (BAYER) からのディスパーコル (DISPERCOLL) <sup>TM</sup> U 4 2、ポリエステルウレタン；

バインダー 5 2：バイエル (BAYER) からのディスパーコル (DISPERCOLL) <sup>TM</sup> V P K A 8 4 6 4、ポリエステルウレタン；

バインダー 5 3：D S M からのウラジル (URADIL) <sup>TM</sup> A Z 6 0 0 Z 4 2、リネオリックに富んだ脂肪酸をベースにした短油ウレタンアルキド樹脂エマルジョン；

バインダー 5 4：D S M からのウラジル (URADIL) <sup>TM</sup> A Z 6 0 1 Z 4 4、4 0 重量 % のリネオリックに富んだ脂肪酸をベースにした短油ウレタンアルキド樹脂エマルジョンの 4 0 重量 % 水性分散液；

バインダー 5 5：セルボ・デルデン (SERVO DELDEN) からのセル (SER) <sup>TM</sup> A D F X 1 0 1 0、ポリウレタン；

バインダー 5 6：D S M からのウラノックス (URANOX) <sup>TM</sup> E 6 5 1 G Z 5 1、分散媒体中に存在する 9 % のドワノル (DOWANOL) <sup>TM</sup> P M を有するエポキシ樹脂；

バインダー 5 7：ヘキスト (HOECHST) からのレシドロル (RESYDROL) <sup>TM</sup> W M 5 0 1、メラミン-アルデヒド樹脂。

本発明に従う適する非-蛋白質系の水溶性重合体はポリビニルアルコ

ール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレン

グリコール、多糖類、例えば澱粉、アラビアゴムおよびデキストランであり、そして水溶性セルロース誘導体は酢酸ビニルの重合体および共重合体（バインダー 58 およびアルキド 59）、ポリ（ビニルアルコール）（バインダー 60）、ポリ（エチレンオキシド）（バインダー 61）および天然生成物の誘導体（バインダー 62～バインダー 64）である：

バインダー 58 E P - A 5 1 9 5 9 1 に記載されている琥珀酸とセキスイ（SEKISUI）からの S - L E C<sup>TM</sup> B X の反応生成物；

バインダー 59 : E P - A 5 1 9 5 9 1 に記載されている琥珀酸とモンサント（MONSANTO）からのブトバル（BUTVAR）<sup>TM</sup> B 9 8 の反応生成物；

バインダー 60 : ワッカー（WACKER）からのポリビオール（POLYVIOL）<sup>TM</sup> W X 4 8 2 0、98.5 重量 % のビニルアルコールおよび 1.5 重量 % の酢酸ビニルよりなる共重合体；

バインダー 61 : ユニオン・カーバイド（UNION CARBIDE）からのポイオックス（POLYOX）<sup>TM</sup> W S R N 1 0、ポリエテンオキシド；

バインダー 62 : アラビアゴム；

バインダー 63 : ハーキュレス（HERCULES）からのセルロース・ゴム（CELULOSE GUM）<sup>TM</sup> 1 2 M 8、セルロースカルボキシメチルエーテルのナトリウム塩。

水溶性および水一分散性重合体の層形成性質を改良するために、可塑剤を重合体に加えることができ、水混和性溶媒を分散媒体に加えることができ、そして水溶性重合体の混合物、水一分散性重合体の混合物、または水溶性と水一分散性重合体の混合物を使用してもよい。

本発明の非蛋白質系の水溶性および非蛋白質系の水分散性結合剤はフォトアドレス可能で熱で現像可能な要素中で蛋白質系結合剤と一緒に使用することができる。適する蛋白質系結合剤はゼラチン、改質ゼラチン、例えばフタロイルゼラチン、ゼインなどである。

#### フォトアドレス可能で熱で現像可能な要素

本発明に従うフォトアドレス可能で熱で現像可能な要素は、有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩、それと触媒的に関連する感光性ハロゲン化銀および有



機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩と熱作用関係にある有機還元剤および水溶性または水一分散性結合剤を含んでなる。この要素は有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩と触媒的に関連するハロゲン化銀、場合によりハロゲン化銀粒子と密な増感関係にある強色増感剤と一緒になった分光増感剤および熱現像法または同じ層もしくは他の層中にある要素の現像前もしくは後の安定化において活性である他の成分を有する層の系を含んでなっているとしてもよく、但し条件として有機還元剤および存在するなら調色剤は有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩と熱作用関係にあり、すなわち熱現像工程中に還元剤および存在するなら調色剤は有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩に拡散することができる。

#### 有機カルボン酸の非感光性の銀塩

本発明に従う方法を使用して製造されそして本発明に従うフォトサーモグラフィ材料中で使用される好適な有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩はそれらの有機基としてアリール、アラルキル、アルカリールまたはアルキルを有する有機カルボン酸の銀塩である。例えば、脂肪族炭素鎖が好適には少なくとも 12 の C 原子を有する脂肪酸として知られ

る脂肪族カルボン酸、例えばラウリル酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀、ヒドロキシステアリン酸銀、オレイン酸銀およびベヘン酸銀であり、その銀塩は「銀石鹼」とも称される。例えば GB-P 1, 1 1 1, 4 9 2 に記載されているようなチオエーテル基を有する改質された脂肪族カルボン酸の銀塩も同様に熱で現像可能な銀像を製造するために使用できる。

本発明に従う好適な態様では、有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩は脂肪酸の銀塩である。

本発明の目的のための有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩は脂肪酸の銀塩という語は有機カルボン酸の銀塩の混合物も含む。

#### 結合剤対有機カルボン酸の銀塩の比

結合剤対有機カルボン酸の銀塩の重量比は好適には 0.2 ~ 6 の範囲であり、そして記録層の厚さは好適には 1 ~ 50  $\mu$ m の範囲である。

#### 有機カルボン酸の銀塩の粒子の製造

有機カルボン酸の銀塩の粒子は可溶性銀塩と有機カルボン酸またはその塩との反応により製造される。

本発明に従う方法によれば、有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩の粒子の懸濁液を有機カルボン酸またはその塩の水溶液または懸濁液および銀塩の水溶液の水性液体への同時計量添加並びに有機カルボン酸またはその塩の水溶液または懸濁液の計量添加により製造し、および／または該銀塩の水溶液は水性液体中の銀イオンの濃度またはまたは銀塩のアニオンの濃度により調節される。

この計量添加は有機カルボン酸もしくはその塩の水溶液もしくは懸濁液の添加速度、および／または物理的パラメーターの値を保つための該

銀塩の該溶液の添加速度を変えることにより調節でき、それは実質的に該方法における特定時点に関して予め決められた特定値における該液体への有機カルボン酸もしくはその塩および／または該銀塩の該溶液の添加でかなり変動する。該液体への有機カルボン酸もしくはその塩の溶液もしくは懸濁液および／または該銀塩の該溶液の添加を調節するために使用される物理的パラメーターの値は製造方法の工程中に変動するかもしれない。

さらに、本発明に従う有機カルボン酸もしくはその塩の溶液もしくは懸濁液および／または該銀塩の該溶液の計量添加を調節するために使用される物理的パラメーターは該液体中の銀イオンの濃度または銀塩のアニオンの濃度であるかもしれない。該溶液の計量添加を調節するために使用できる他の物理的パラメーターは、例えば、懸濁用媒体の電気伝導度、懸濁用媒体の誘電定数、懸濁用媒体の密度、懸濁用媒体のpHなどである。

有機カルボン酸またはその塩の溶液または懸濁液、該銀塩の該溶液、並びに該液体の温度は該粒子の要求される特性により決められ、そしてこれも粒子の要求される特性により有機カルボン酸の銀塩の合成中に一定に保たれていてもよくまたは変動してもよい。

粒子を懸濁させるための液体は該粒子のための非イオン性またはアニオン性界面活性剤を含有してもよい。そのような界面活性剤は有機カルボン酸またはその塩の溶液または懸濁液中および銀塩の溶液中に存在してもよく、有機カルボン酸

の実質的に非感光性の銀塩を含有する粒子の懸濁液の製造工程中に追加ジェットを介して加えてもよく、そして該製造方法の終わりに加えてもよい。

さらに有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩の粒子と関連している過剰の銀イオンから感光性ハロゲン化銀の粒子を製造する段階も含んでなる本発明に従うフォトサーモグラフィ記録材料の製造方法も提供される。

粒子の該製造中の調節された過剰の銀イオンは液体中の銀電極 ( $\geq 99.99\%$  純度) と  $3\text{M KCl}$  中の  $\text{Ag} / \text{AgCl}$  - 電極からなる参照電極との間の電位差として定義される水性液体の  $\text{UAg}$  を室温で  $10\% \text{KNO}_3$  塩溶液からなる塩橋を介して液体と連結して保つことにより得られる。

懸濁液の製造中または完了後に、この工程中に製造される塩および過剰の溶解したイオン、例えば銀イオン、を例えば透析または限外濾過の如きオン-ラインまたはオフ-ライン脱塩法により除去してもよい。懸濁液の脱塩は懸濁液の沈澱、その後の傾斜、洗浄および再分散による製造工程の完了後に行ってもよい。

さらに、懸濁用媒体は親水性から疎水性懸濁用媒体へ放出してもよい。

本発明に従う方法は適当な受器の中でバッチ式にまたは連続的方式で行ってもよい。

本発明の有機カルボン酸の実質的に非-感光性の銀塩を含有する粒子は数種の分子種、例えば実質的に非-感光性の有機重金属塩、感光剤、有機化合物、例えば有機カルボン酸、ジカルボン酸など、有機化合物の塩、例えば有機カルボン酸の塩、安定剤、かぶり防止剤などを含有してもよく、分子種は粒子中に無作為に分布されているかまたは予め決められた微細構造中に加えられる。粒子は先行技術を使用して製造された有機カルボン酸を含有する粒子の非-感光性の銀塩との混合物中で使用し

てもよい。

#### 感光性ハロゲン化銀

本発明で使用される感光性ハロゲン化銀は  $0.1 \sim 35$  モル% の有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩の範囲で使用でき、 $0.5 \sim 20$  モル% の範囲が好

適でありそして 1 ~ 1 2 モル % の範囲が特に好適である。

ハロゲン化銀はいずれかの感光性ハロゲン化銀、例えば臭化銀、ヨウ化銀、塩化銀、臭ヨウ化銀 (silver bromoiodide)、塩臭ヨウ化銀 (silver chlorobromoiodide)、塩臭化銀 (chlorobromide) などであることができる。ハロゲン化銀は立方体、斜方晶形、平板状、四面体、八面体などを含むがそれらに限定されないいずれかの形状であってもよくそしてその上の結晶のエピタクシー成長があるかもしれない。

本発明で使用されるハロゲン化銀は改質せずに使用してもよい。しかしながら、それを化学的増感剤、例えば硫黄、セレン、テルルなどを含有する化合物、または金、白金、パラジウム、鉄、ルテニウム、ロジウムもしくはイリジウムなどを含有する化合物、例えばハロゲン化錫などの如き還元剤、またはそれらの組み合わせ、を用いて化学的に増感してもよい。これらの工程の詳細は T. H. James, "The Theory of the Photographic Process", Fourth Edition, Macmillan Publishing Co. Inc., New York (1977), Chapter 5, pages 149 to 169 に記載されている。

#### 有機カルボン酸の銀塩および感光性ハロゲン化銀の乳剤

ハロゲン化銀をフォトアドレス可能で熱で現像可能な要素に対して、それを有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩の近くに触媒的に置くいずれかの方式で加えることができる。別個に製造される、すなわち別

の場合または「予備製造される」、ハロゲン化銀および有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩を結合剤の中でコーティング溶液を製造するために使用する前に混合することができるが、それらの両者を長期間にわたり配合することも有効である。さらに、US - P 3, 4 5 7, 0 7 5 に開示されているようにハロゲン含有化合物を有機カルボン酸の銀塩に加えて有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩をハロゲン化銀に部分的に転化させることを含む方法を使用することも有効である。

本発明に従う好適な態様によれば、フォトアドレス可能で熱で現像可能な要素中の感光性ハロゲン化銀の粒子は有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩の粒

子の上および間に均一に分布され、粒子の数の少なくとも 8 0 % は透過型電子顕微鏡による測定された  $\leq 4 0 \text{ nm}$  の直径を有する。

本発明に従う他の好適な態様によれば、有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩の粒子の水性エマルジョンを 1 種もしくは複数のハロゲン化物またはポリハロゲン化物アニオンを有する少なくとも 1 種のオニウム塩と反応させることにより感光性ハロゲン化銀の粒子が製造される。

本発明のさらに他の好適な態様に従う方法によれば、感光性ハロゲン化銀の粒子は有機カルボン酸もしくはその塩の溶液もしくは懸濁液および銀塩の溶液の液体への同時計量添加により製造される有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩の粒子と関連している過剰の銀イオンから製造される。過剰の溶解した銀イオンを銀塩に転化させるために使用される試薬は無機ハロゲン化物、例えば金属ハロゲン化物、例えば  $\text{KBr}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{CaBr}_2$ 、 $\text{CaI}_2$  など、またはハロゲン化アンモニウム類であってよい。

本発明に従う別の態様では、実質的に非感光性の銀塩を含有する粒子の懸濁液の製造直後に同じ受器の中でハロゲン化銀をその場で製造し、それにより感光性懸濁液を製造する。

場合により感光性ハロゲン化銀を含んでいる有機カルボン酸の銀塩の水性エマルジョンは、本発明によれば、場合により感光性ハロゲン化銀を含有する有機カルボン酸の銀塩の粒子からこれらの粒子を非イオン性もしくはアニオン性界面活性剤または非イオン性およびアニオン性界面活性剤の混合物の存在下で水中に例えばボールミル粉碎、衝突ミル（ローターーステーターミキサー）中の分散、マイクロフルイダイザー中の分散などの如き当技術の専門家に既知の分散技術を用いて分散させることにより製造することもできる。分散技術の組み合わせを使用してもよく、例えば予備分散液を製造するための第一の技術および微細分散液を製造するための第二の技術を使用してもよい。

#### ハロゲン化およびポリハロゲン化オニウム

本発明によれば、有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩の粒子の水溶液をハロゲン化物およびポリハロゲン化物アニオンを有する少なくとも 1 種のオニウ

ム塩と反応させることにより製造される感光性ハロゲン化銀粒子が存在してもよい。本発明に従うハロゲン化物またはポリハロゲン化物オニウム塩は固体状でもしくは溶液状で加えてもよく、または塩とハロゲン化物またはポリハロゲン化物アニオンおよびオニウム塩とハロゲン化物もしくはポリハロゲン化物以外のアニオンの間のメタセシスにより実質的に非感光性の銀塩の粒子の水性分散液中で製造してもよい。

本発明に従う好適なオニウム類は有機－ホスホニウム、有機－スルホ

ニウムおよび有機－窒素オニウムカチオンであり、複素環式窒素オニウム（例えばピリジニウム）、第四級ホスホニウムおよび第三級スルホニウムカチオンが好適である。本発明に従う好適なハロゲン化物アニオンは塩化物、臭化物およびヨウ化物である。本発明に従う好適なポリハロゲン化物アニオンは塩素、臭素およびヨウ素原子からなる。

本発明に従うオニウムカチオンは重合体状であってもまたは非重合体状であってもよい。有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩の粒子から本発明に従う感光性ハロゲン化銀への部分的転化用に好適な非重合体状オニウム塩は、

PC01 = 3 - (トリフェニル－ホスホニウム)プロピオン酸ブロマイドペルブロマイド

PC02 = 3 - (トリフェニル－ホスホニウム)プロピオン酸ブロマイド

PC03 = 3 - (トリフェニル－ホスホニウム)プロピオン酸アイオダイド

である。

オニウム塩は実質的に非感光性の有機銀塩の量に関して 0.1 ~ 35 モル% の間の量で存在し、0.5 ~ 20 モル% の間の量が好ましくそして 1 ~ 12 モル% の間の量が特に好ましい。

#### 有機還元剤

実質的に非感光性の有機重金属塩の還元用に適する有機還元剤は O、N または C に結合した少なくとも 1 個の活性水素を含有する有機化合物である。有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩の還元用に特に適する有機還元剤は少なくとも 3 つの置換基を有する非－スルホ－置換された 6－員の芳香族またはヘテロ芳香

族環化合物であり、その置換基の 1

つが第一の炭素原子におけるヒドロキシ基でありそしてその第二のものが第二の炭素原子上で置換されたヒドロキシまたはアミノー基であり、1つ、3つまたは5つの環原子が共役二重結合の系中で化合物中の第一の炭素原子から隔離されており、ここで (i) 第三の置換基は環付加された炭素環式または複素環式環系の一部であってよく、(ii) 第三の置換基または別の置換基はアリール基がヒドロキシー、チオールーもしくはアミノー基で置換されたアリールーまたはオキソーアリールー基ではなく、そして (iii) 第三の置換基または別の置換基は第二の置換基がアミノー基である場合には非－スルホ－電子求引基である。

好適な還元剤では、非－スルホ－置換された6－員の芳香族またはヘテロ芳香族環化合物の環原子は窒素および炭素環原子からなりそして非－スルホ－置換された6－員の芳香族またはヘテロ芳香族環化合物は芳香族またはヘテロ芳香族環系に環付加されている。

他の好適な還元剤では、非－スルホ－置換された6－員の芳香族またはヘテロ芳香族環化合物はさらに置換されていてもよい1個もしくはそれ以上の下記の置換基：アルキル、アルコキシ、カルボキシ、カルボキシエステル、チオエーテル、アルキルカルボキシ、アルキルカルボキシエステル、アリール、スルホニルアルキル、スルホニルアリール、ホルミル、オキソ－アルキルおよびオキソ－アリールで置換されていてもよい。

特に好適な還元剤は置換されたカテコール類および置換されたヒドロキノン類であり、3－(3', 4'－ジヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3', 4'－ジヒドロキシーブチロフェノン、没食子酸メチル、没食子酸エチルおよび1, 5－ジヒドロキシナフタレンが特に好ましい。

熱現像工程中に、還元剤はそれが有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩に拡散して有機カルボン酸の該実質的に非感光性の銀塩の還元が起きるような方法で存在しなければならない。

主要なすなわち主な還元剤として考えられる上記の還元剤をいわゆる補助還元剤と一緒に使用してもよい。上記の主要還元剤と一緒に使用できる補助還元剤は例えば U S - P 5 , 4 6 4 , 7 3 8 に開示されているようなスルホニルヒドラジド還元剤、例えば U S - P 5 , 4 9 6 , 6 9 5 に開示されているようなトリチルヒドラジド類およびホルミルフェニルヒドラジド類並びに有機還元性金属塩、例えば U S - P 3 , 4 6 0 , 9 4 6 および 3 , 5 4 7 , 6 4 8 に記載されているステアリン酸第一錫である。

#### 分光増感剤

本発明の好適な態様によれば、フォトサーモグラフィ記録材料のフォトアドレス可能で熱で現像可能な要素はさらに波長範囲 6 0 0 ~ 1 1 0 0 n m で吸収極大を有する染料も含んでなる。

本発明に従うフォトサーモグラフィ記録材料のフォトアドレス可能で熱で現像可能な要素はハロゲン化銀のための分光増感剤を場合により強色増感剤と一緒に含有してもよい。ハロゲン化銀は場合によりシアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサンテン染料を含む種々の既知の染料を用いて、特に赤外放射線に対する増感の場合には、いわゆる強色増感剤の存在下で分光増感してよい。有用なシアニン染料には、塩基性の核、例えばチアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チア

ゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核を有するものが包含される。好適である有用なメロシアニン染料には、上記の塩基性の核だけでなく酸の核、例えばチオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリジンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラゾロン核を有するものが包含される。上記のシアニンおよびメロシアニン染料の中では、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に有効である。赤外放射線に対するハロゲン化銀の適当な増感剤には、E P - A 4 6 5 0 7 8 , 5 5 9 1 0 1 , 6 1 6 0 1 4 および 6 3 5 7 5 6 , J N 0 3 - 0 8 0 2 5 1 , 0 3 - 1 6 3 4 4 0 , 0 5 - 0 1 9 4 3 2 , 0 5 - 0 7 2 6 6 2 および 0 6 - 0 0 3



7 6 3 並びに U S - P 4 , 5 1 5 , 8 8 8 , 4 , 6 3 9 , 4 1 4 , 4 , 7 1 3 , 3 1 6 , 5 , 2 5 8 , 2 8 2 および 5 , 4 4 1 , 8 6 6 に開示されているものが包含される。赤外分光増感剤と一緒に使用に適する強色増感剤は E P - A 5 5 9 2 2 8 および 5 8 7 3 3 8 並びに U S - P 3 , 8 7 7 , 9 4 3 および 4 , 8 7 3 , 1 8 4 に開示されている。

#### 熱溶媒

上記の結合剤またはそれらの混合物をワックスまたは「熱溶媒 (thermal solvents)」もしくは「熱溶媒 (thermosolvents)」とも称される「熱溶媒 (heat solvents)」と一緒に使用して高温におけるレドックスー反応の反応速度を改良してもよい。

本発明における「熱溶媒」という語は記録層の中で 50℃ より高い温度では固体状態であるが、60℃ より上の温度では熱で加熱される場合には記録層のための可塑剤におよび／または少なくとも 1 種のレドックスー反応物のための液体溶媒、例えば有機カルボン酸の実質的に非感光性

の銀塩のための還元剤になる非加水分解性有機物質を意味する。この目的のために有用なものは、U S - P 3 , 3 4 7 , 6 7 5 に記載されている 1 , 5 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 の範囲の平均分子量を有するポリエチレングリコール類である。他の適する熱溶媒は U S - P 3 , 6 6 7 , 9 5 9 に記載されている例えばウレア、メチルスルホンアミドおよび炭酸エチルの如き化合物；1976 年 12 月に発行された Research Disclosure 15027 に記載されている例えばテトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド、アニス酸メチルおよび 1,10-デカンジオールの如き化合物、並びに U S - P 3 , 4 3 8 , 7 7 6 、 U S - P 4 , 7 4 0 , 4 4 6 、 U S - P 5 , 3 6 8 , 9 7 9 、 E P - A 0 1 1 9 6 1 5 、 E P - A 1 2 2 5 1 2 および D E - A 3 3 3 9 8 1 0 に記載されているものである。

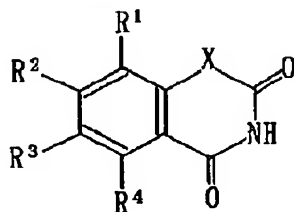
#### 調色剤

比較的高い濃度におけるくすんだ黒色の像色調および比較的低い濃度におけるくすんだ灰色を得るために、本発明に従うフォトサーモグラフィ材料は 1 種もしくはそれ以上の調色剤を含有してもよい。調色剤は熱処理中に有機カルボン酸の

実質的に非感光性の銀塩および還元剤と熱作用関係にあるべきである。サーモグラフィまたはフォトサーモグラフィから既知であるいずれかの調色剤を使用できる。

適当な調色剤は U S - P 4,082,901 に記載されている一般式の範囲内のスクシンイミドおよびフタルイミド類およびフタラジノン類、並びに U S - P 3,074,809、U S - P 3,446,648 および U S - P 3,844,797 に記載されている調色剤である。特に有用な調色剤は G B - P 1,439,478 および U S - P 3,951,660 に記載されている下記の一般式の範囲内のベンゾキサジンジオンまたはナフ

トキサジンジオンタイプの複素環式調色剤化合物である：



〔式中、

X は O または N-アルキルを表し、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> の各々（同一もしくは相異なる）は水素、アルキル、例えば C1-C20 アルキル、好適には C1-C4 アルキル、シクロアルキル、例えばシクロペンチルもしくはシクロヘキシル、アルコキシ、好適にはメトキシもしくはエトキシ、好適には炭素数 2 までのアルキルチオ、ヒドロキシ、アルキル基の炭素数が好適には 2 までのジアルキルアミノまたはハロゲン、好適には塩素または臭素であるか、或いは R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> または R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> が縮合芳香族環、好適にはベンゼン環、を完成するのに必要な環員を表すか、或いは R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> が縮合芳香族芳香族またはシクロヘキサン環を完成するのに必要な環員を表す〕

特にポリヒドロキシベンゼン還元剤と組み合わせての使用に適する上記の一般式に従う調色剤化合物はベンゾ[e][1,3]オキサジン-2,4-ジオンである。

安定剤およびかぶり防止剤

改良された貯蔵寿命および減じられたかぶりを得るために、安定剤およびかぶり防止剤を本発明のフォトサーモグラフィ材料中に加えてもよい。単独でまたは組み合わせて使用できる適する安定剤およびかぶり防止剤並びにそれらの前駆体の例には、US-P 2,131,038 および

2,694,716 に記載されているチアゾリウム塩類；US-P 2,886,437 および 2,444,605 に記載されているアザインデン類；US-P 3,287,135 に記載されているウラゾール類；US-P 3,235,652 に記載されているスルホカテコール類；GB-P 623,448 に記載されているオキシム類；US-P 3,220,839 に記載されているチウロニウム塩類；US-P 2,566,263 および 2,597,915 に記載されているパラジウム、白金および金塩類；US-P 3,700,457 に記載されているテトラゾリルチオ化合物；US-P 4,404,390 および 4,351,896 に記載されているメソイオン性 1,2,4-トリアゾリウム-3-チオレート安定剤前駆体；EP-A 600 587 に記載されているトリプロモメチルケトン化合物；EP-A 600 586 に記載されているイソシアナートおよびハロゲン化された化合物の組み合わせ；EP-A 600 589 に記載されているビニルスルホンおよびβ-ハロスルホン；並びに Chapter 9 of "Imaging Processes and Materials, Neblette's 8th edition", by D. Kloosterboer, edited by J. Sturge, V. Walworth and A. Shepp, page 279, Van Nostrand(1989); in Research Disclosure 17029 published in June 1978; および全てのこれらの文書に引用された参考文献中にこの概念で挙げられている化合物が包含される。

#### 界面活性剤

非イオン性、カチオン性またはアニオン性界面活性剤を本発明に従い、有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩の粒子の水性媒体中分散液を製造するためおよび水-分散性結合剤、例えば重合体ラテックス、を水性媒体中に分散させるために使用してよい。非イオン性およびアニオン

性界面活性剤、非イオン性およびカチオン性界面活性剤、カチオン性およびアニ

オン性界面活性剤または非イオン性、カチオン性およびアニオン性界面活性剤の混合物を、本発明に従い、使用してもよい。

本発明の一つの態様では、界面活性剤はアニオン性界面活性剤である。本発明の好適な態様では、アニオン性界面活性剤はスルホネート、例えばアルキル、アリール、アルカリールまたはアラルキルスルホネートであり、アルキルおよびアルカリールスルホネート類が特に好ましい。

本発明の別の態様では、イオン性界面活性剤は非イオン性界面活性剤、例えばアルキル、アリール、アルカリールまたはアラルキルポリエトキシエタノール類である。好適な本発明に従う非イオン性界面活性剤はアルコキシーポリエトキシエタノール類およびアルカリールオキシポリエトキシエタノール類である。

#### 他の成分

上記成分類の他にフォトサーモグラフィ材料は他の添加剤、例えば遊離有機カルボン酸類、界面活性剤、帯電防止剤、例えば  $F_3C(CF_2)_nCO_2NH(CH_2)_mCH_3$  中のようにフルオロカーボン基を含む非イオン性帯電防止剤、シリコーン油、例えばベシロンオール (BAYSILONE

01) A (バイエル (BAYER) A G ードイツの商品名)、紫外線吸収化合物、白色光反射および／または紫外放射線反射顔料、シリカ、および／または光学的明色化剤、を含有してもよい。

#### 抗ハレーション染料

該成分の他に、本発明のフォトサーモグラフィ記録材料は感光層の中を通った光を吸収してそれによりその反射を妨害する抗ハレーションまたはアキュータンス染料を含有してもよい。そのような染料をフォトア

ドレス可能で熱で現像可能な要素の中にまたは本発明のフォトサーモグラフィ記録材料を含んでなる他の層の中に加えてもよい。抗ハレーション染料は U S - P 4, 0 3 3, 9 4 8、4, 0 8 8, 4 9 7、4, 1 5 3, 4 6 3、4, 1 9 6, 0 0 2、4, 2 0 1, 5 9 0、4, 2 7 1, 2 6 3、4, 2 8 3, 4 8 7、4, 3 0 8, 3 7 9、4, 3 1 6, 9 8 4、4, 3 3 6, 3 2 3、4, 3 7 3, 0 2 0、4, 5 4 8, 8 9 6、4, 5 9 4, 3 1 2、4, 9 7 7, 0 7 0、5, 2 5 8, 2 7 4、5, 3 1 4, 7 9 5

および5,312,721に開示されているように熱現像工程中に熱で漂白されてもよく、またはUS-P3,984,248、3,988,154、3,988,156、4,111,699および4,359,524に開示されているように熱現像工程後に除去可能式に光漂白されていてもよい。さらに、抗ハレーション層はUS-P4,477,562およびEP-A491 457に開示されているように露光工程後に隔離できる層の中に含有されていてもよい。赤外線と一緒に使用に適する抗ハレーション染料はEP-A377 961および652 473、EP-B101 646および102 781並びにUS-P4,581,325および5,380,635に記載されている。

#### 支持体

本発明に従うフォトサーモグラフィ記録材料のための支持体は透明、半透明または不透明であってよく、例えば白色光線反射面を有していてもよく、そして好適には例えば紙、ポリエチレンコーティング紙または例えばセルロースエステル、例えば三酢酸セルロース、コロナおよび火炎処理ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメタクリル酸エステル、ポリカーボネートまたはポリエステル、例えばGB1,293,676、G

B1,441,304およびGB1,454,956に開示されているようなポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンナフタレート製の透明樹脂から製造される薄い可撓性担体である。例えば、場合により記録材料と紙ベース基質との間の中間層にも適用された白色反射性顔料を含有していてもよい紙ベース基質が存在する。

支持体はシート、リボンまたはウェブ形態であってよくそしてその上にコーティングされる感熱性記録層への接着性を改良するために必要なら下塗りされていてもよい。

感熱性要素および本発明の最も外側の裏引き層である帯電防止層のポリエチレンテレフタレート支持体に対する接着性を改良するのに適する下塗り層は例えばGB-P1,234,755、US-P3,397,988、3,649,336、4,123,278およびスルホン化されたコポリエステル類の水性分散液から適用

される下塗りに関する U S - P 4,478,907 に記載されており、そして他の下塗り層は Research Disclosure published in Product Licensing Index, July 1967, p. 6 に記載されている。

疎水性樹脂支持体の適当な予備処理は、例えば、コロナ放電および／または 1 種もしくは複数の溶媒による作用を用いる処理であり、それにより微細粗面化を与える。

支持体は不透明にされた樹脂組成物、例えば顔料および／または微細な空所により不透明にされたポリエチレンテレフタレートから製造されていてもよく、および／または不透明な顔料-結合剤層でコーティングされていてもよく、そして合成紙または紙様フィルムと称されるかもしれない。そのような支持体に関する情報は E P 1 9 4 1 0 6 および 2

3 4 5 6 3 並びに U S - P 3,944,699、4,187,113、4,780,402 および 5,059,579 に見られる。透明なベースが使用される場合には、このベースは無色であってもまたは着色されていてもよく、例えば青色を有していてもよい。

#### 保護層

本発明のフォトサーモグラフィ記録材料の好適な態様によれば、フォトアドレス可能で熱で現像可能な要素には、フォトアドレス可能で熱で現像可能な要素の局所的な変形を避けるため、摩耗に対するその耐性を改良するためおよび熱現像用に使用される装置の部品とのその直接的な接触を防止するために、保護層が付与される。

この保護層は熱染料転写材料の中に染料供与体材料の後側で適用される抗-粘着性コーティングもしくは滑り層または直接的熱記録のための材料の中で使用される保護層と同じ組成を有してよい。

保護層は好適には結合剤を含んでなり、それらは溶媒可溶性（疎水性）、溶媒分散性、水溶性（親水性）または水分散性であってよい。疎水性結合剤の中では、E P - A 6 1 4 7 6 9 に記載されているポリカーボネート類が特に好ましい。適する親水性結合剤は、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、セルロー

ス誘導体または他の多糖類、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどであり、硬化できる結合剤が好ましくそしてポリビニルアルコールが特に好ましい。

本発明に従う保護層は架橋結合されていてもよい。架橋結合は例えば W O 9 5 / 1 2 4 9 5 に記載されているような保護層用の架橋結合剤、例えばテトラアルコキシシラン類、ポリイソシアナート類、ジルコネート類、チタネート類、メラミン樹脂などを使用することにより行われ、

例えばテトラメチルオルトシリケート類およびテトラエチルオルトシリケート類の如きテトラアルコキシシラン類が好ましい。

本発明に従う保護層はさらに 1 5 0 °C より低い融点を有する少なくとも 1 種の固体潤滑剤および少なくとも 1 種の液体潤滑剤を結合剤の中に含んでなっているもよく、そこでは潤滑剤の少なくとも 1 種は燐酸誘導体、別の溶解した潤滑性物質および／または粒状物質、例えば場合により最も外側の層から突出していてもよい滑石粒子である。適当な潤滑性物質の例は界面活性剤、液体潤滑剤、記録材料の熱現像中に融解しない固体潤滑剤、記録材料の熱現像中に融解する（熱融解性）固体潤滑剤またはそれらの混合物である。潤滑剤は重合体状結合剤を用いてまたは用いずに適用できる。界面活性剤は当技術で既知のいずれかの試薬、例えばカルボキシレート類、スルホネート類、脂肪族アミン塩類、脂肪族第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリエチレングリコール有機カルボン酸エステル類、フルオロアルキル C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 脂肪酸類である。液体潤滑剤の例には、シリコン油、合成油、飽和炭化水素類およびグリコール類が包含される。固体潤滑剤の例には、種々の高級アルコール類、例えばステアрилアルコール、および有機カルボン酸類が包含される。適する滑り層組成物は例えば E P 1 3 8 4 8 3、E P 2 2 7 0 9 0、U S - P 4, 5 6 7, 1 1 3、4, 5 7 2, 8 6 0 および 4, 7 1 7, 7 1 1 並びに E P - A 3 1 1 8 4 1 に記載されている。

適する滑り層は結合剤としてスチレン-アクリロニトリル共重合体もしくはスチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体またはそれらの混合物をそして

潤滑剤として結合剤（混合物）の0.1～10重量%の量でポリシロキサンーポリエーテル共重合体もしくはポリテトラフル

オロエチレンまたはそれらの混合物を含んでなる層である。

滑り性（抗-粘着性）コーティングとして適用できる他の適する保護層組成物は例えば公告されたヨーロッパ特許出願（E P - A）0 5 0 1 0 7 2および0 4 9 2 4 1 1に記載されている。

そのような保護層はまた粒状物質、例えばW O 9 4 / 1 1 1 9 8に記載されているような場合により最も外側の保護層から突出していてもよい滑石粒子、を含んでなっている。他の添加剤、例えばコロイド状粒子、例えばコロイド状シリカ、を保護層の中に加えることもできる。

#### 帯電防止層

本発明の記録材料の好適な態様では、帯電防止層は最も外側の層に対してフォトアドレス可能で熱で現像可能な要素でコーティングされていない方の支持体の側面に適用される。そのために適する帯電防止層はE P - A 4 4 4 3 2 6、5 3 4 0 0 6および6 4 4 4 5 6、U S - P 5,3 6 4,7 5 2および5,4 7 2, 8 3 2並びにD O S 4 1 2 5 7 5 8に記載されている。

#### コーティング技術

本発明のフォトサーモグラフィ材料のいずれかの層のコーティングはいずれかのコーティング技術、例えば Modern Coating and Drying Technology, edited by Edward D. Cohen and Edgar B. Gutoff, (1992) VCH Publishers Inc. 220 East 23rd Street, Suite 909 New York, NY 10010, U.S.A. に記載されているの、により実行することができる。

#### 記録方法

本発明に従うフォトサーモグラフィ材料はX線波長と5ミクロン波長との間の波長の照射線に露呈でき、像は例えばC R T光源、紫外線、可

視光線もしくは赤外線波長レーザー、例えば780nm、830nmもしくは850nmで発光するHe / Ne - レーザーもしくはI R - レーザーダイオードの



如き微細に焦点が合わされた光源、または発光ダイオード、例えば 6 5 9 n m で発光するものを用いる画素通りの露光により、或いは目的物自身またはそこからの像に対する紫外線、可視光線もしくは赤外線を用いる適当な照射への直接的露呈により得られる。

本発明に従う像通りに露呈されたフォトサーモグラフィ記録材料の熱現像のためには、記録材料を当該用途にとって許容可能な時間で現像温度に均一に加熱できるいずれかの種類の熱源、例えば接触加熱、放射加熱、マイクロウェーブ加熱など、を使用することができる。

#### 用途

本発明のフォトサーモグラフィ記録材料はトランスバレンシーおよび反射タイプの両方の印刷物の製造用に使用することができる。これは、支持体が透明であるか不透明であること、例えば白色反射面を有すること、を意味する。例えば、場合により記録材料と紙ベース基質との間の中間層に適用できる白色の反射性顔料を含有していてもよい紙ベース基質が存在する。透明ベースが使用される場合には、このベースは無色であっても着色されていてもよく、例えば青色を有していてもよい。

ハードコピー分野では白色の不透明ベース上のフォトサーモグラフィ記録材料が使用されるが、医学診断分野では黒色に像形成されたトランスバレンシーがライトボックスを用いて操作する検査技術において広く使用されている。

上記のものの他に下記の成分が本発明を説明する実施例および比較例のフォトサーモグラフィ記録材料の中で使用された。

ゼラチン (GELATIN) 0 1 : アグファ・ゼラチンファブリク (AGFA GELATINFABRIK)  
正式にはコエッフ・アンド・ゾーエン (KOEPPF & SOEHEN) からのタイプ K 7 5 9  
8 (低粘度ゼラチン)

ゼラチン (GELATIN) 0 2 : アグファ・ゼラチンファブリク (AGFA GELATINFABRIK)  
正式にはコエッフ・アンド・ゾーエン (KOEPPF & SOEHEN) からのタイプ K 1 6 3  
5 3 (高粘度ゼラチン)

T M O S : オルト珪酸テトラメチル

下記の実施例および比較例は本発明を説明するものである。実施例で使用される百分率および比は断らない限り重量による。

#### 比較例 1

US-P 4,529,689 に開示されている有機スルフィン酸銀を基にしたフォトサーモグラフィ材料に関する現状技術の、有機カルボン酸の銀塩を基にしたフォトサーモグラフィ材料への応用

#### ヘキサデシルスルフィン酸銀分散液

5 g のヘキサデシルスルフィン酸を 12.5 mL の非イオン性界面活性剤 NONO3 の 10 重量% 水溶液および 82.5 g の脱イオン水とボールミル中で混合してヘキサデシルスルフィン酸銀の微細で且つ安定な分散液を製造した。

感光性臭化銀の部分的転化並びにフォトサーモグラフィ材料のコーティング、乾燥および処理

実験 A (= US-P 4,529,689 の発明の実施例 13)

下記の成分を攪拌しながら 6.8 g のヘキサデシルスルフィン酸銀分散液に加えた: 1 g のバインダー(BINDER) 02 (US-P 4,529,689 の発明の実施例で使用されたラテックス) の 20 重量% 水性分散液、

0.4 g の(ヘキサデシルスルフィン酸銀を臭化銀に部分的に転化させるための) 臭化カリウムの 0.15 N 水溶液および 1.44 g の 4-メチル-1-フェニル-ピラゾリジン-3-オン(フェニドン B) の 5% メタノール溶液。

100  $\mu$ m の厚さを有する下塗りされたポリエチレンテレフタレート支持体を次に生じたヘキサデシルスルフィン酸銀/臭化銀分散液で 90  $\mu$ m の湿潤層厚さにドクターブレードコーティングした。コーティング床の上で 40  $^{\circ}$ C で数分間乾燥した後、分散液層を熱風乾燥箱の中で 50  $^{\circ}$ C で暗所で 1 時間乾燥した。

実験 B :

下記の成分を攪拌しながら 6.8 g のヘキサデシルスルフィン酸銀分散液に加えた: 1 g のバインダー(BINDER) 02 (US-P 4,529,689 の発明の実施例で使用されたラテックス) の 20 重量% 水性分散液、0.6 g のゼラチン(GELATIN) 02 の 40  $^{\circ}$ C の 5% 水溶液および(ヘキサデシルスルフィン酸銀を臭化銀に

部分的に転化させるための) 臭化カリウムの 0.15 N 水溶液。

100  $\mu$ m の厚さを有する下塗りされたポリエチレンテレフタレート支持体を次に生じたヘキサデシルスルフィン酸銀/臭化銀分散液で 90  $\mu$ m の湿潤層厚さにドクターブレードコーティングした。コーティング床の上で 40℃ で数分間乾燥した後に、乾燥した層を 4-メチル-1-フェニル-ピラゾリジン-3-オン(フェニドン B) の 2.5% メタノール溶液でコーティングした。コーティング床の上で乾燥した後に、生じた層を熱風乾燥箱の中で 50℃ で暗所で 1 時間乾燥した。

実験 C :

ゼラチン(GELATIN) 0.2 の 5% 溶液の添加を省いたこと以外は実験 B に関して以上で記載されている通りにして実験 C を行った。

実験 D :

バインダー(BINDER) 0.2 の 20% 水性分散液の量を 1 g から 4.2 g に増加したこと以外は実験 C に関して以上で記載されている通りにして実験 D を行った。

#### 像通りの露光および熱処理

比較例 1 の実験 A、B、C および D で製造されたフォトサーモグラフィ材料を次にアグファ-ゲヴァルト(Agfa-Gevaert) <sup>TM</sup> DL 2000 露光装置の中で材料と接触する試験オリジナルを通して紫外線に露光し、その後、加熱された金属塊上で 95℃ に加熱して高いコントラストおよび良好な鮮鋭度を有する非常に良好な像を形成した。得られた像の品質を定性的に評価しそして 0 ~ 5 の間の数値による点数を与え、これらの値は

0 = 像なし

1 = 非常に弱い像

2 = 弱い像

3 = 中程度の像品質

4 = 良好な像

5 = 高いコントラストおよび良好な鮮鋭度を有する非常に良好な像に相当する。

実験 A、B、C および D からのフォトサーモグラフィ材料は全てコーティング

および乾燥後に顕著に増加した光学濃度を示した。像通りの露光およびその後の熱処理は光学濃度における増加を生じたが、全ての材料に関する像の相違はなかった。実験 A、B、C および D の全ての材料

は従って像品質に関する 0 の点数がつけられた。

比較例 1 のフォトサーモグラフィ材料を用いて得られた非常に劣悪な像形成結果が、US-P 4,529,689 の発明の実施例で使用された非-蛋白質系結合剤の当技術の専門家に自明ではない本発明の有機カルボン酸の銀塩の如き有機カルボン酸の他の銀塩のための使用をもたらす。

#### 比較例 2

US-P 4,504,575 に開示されている有機スルホン酸銀を基にしたフォトサーモグラフィ材料に関する現状技術の、有機カルボン酸の銀塩を基にしたフォトサーモグラフィ材料への応用

#### ヘキサデシルスルフィン酸銀分散液

5 g のヘキサデシルスルフィン酸を 12.5 mL の非-イオン性界面活性剤 NONO 3 の 10 重量% 水溶液および 82.5 g の脱イオン水とボールミル中で混合してヘキサデシルスルフィン酸銀の微細で且つ安定な分散液を製造した。

感光性臭化銀の部分的転化並びにフォトサーモグラフィ材料のコーティング、乾燥および処理

実験 A :

ヘキサデシルする磷酸銀をヘキサデシルスルホン酸銀で置換したこと以外は比較例 1 の実験 B に関して以上で記載されている通りにして実験 A を行った。

実験 B :

ゼラチン (GELATIN) 02 の 5 % 溶液の添加を省いたこと以外は実験 A に関して以上で記載されている通りにして実験 B を行った。

実験 C :

バインダー (BINDER) 02 の 20 % 水性分散液の量を 1 g から 4.2 g に増加したこと以外は実験 B に関して以上で記載されている通りにして実験 C を行った。

## 像通りの露光および熱処理

比較例 2 の実験 A、B および C で製造されたフォトサーモグラフィ材料を次に比較例 1 のフォトサーモグラフィ材料に関して記載されている通りにして像通りに露光しそして熱処理した。

実験 A、B および C からのフォトサーモグラフィ材料は全てコーティングおよび乾燥後に顕著に増加した光学濃度を示した。像通りの露光およびその後の熱処理は光学濃度における増加を生じたが、実験 C のフォトサーモグラフィ材料だけが像の相違を示しそしてそれだけが劣悪なコントラストを有した。実験 A、B および C の材料は従って像品質に関して各々 0、0 および 1 の点数がつけられた。

比較例 2 のフォトサーモグラフィ材料を用いて得られた非常に劣悪な像形成結果が、例えば US-P 4,504,575 の発明の実施例で使用されたラテックスであるバインダー (BINDER) 57 の如き非-蛋白質系結合剤の当技術の専門家に自明ではない本発明の有機カルボン酸の銀塩の如き有機カルボン酸の他の銀塩のためのコーティングとしての使用をもたらす。

## 比較例 3 ~ 5

## ベヘン酸銀 / ハロゲン化銀 - 乳剤のその場での製造

34 g (0.1 モル) のベヘン酸を 340 mL の 2-プロパノール中に 65 °C で溶解し、400 mL の 0.25 M 水性水酸化ナトリウムを撹拌されているベヘン酸溶液に加えることによりベヘン酸をベヘン酸ナト

リウムに転化しそして最後に 250 mL の 0.4 M 水性硝酸銀を加えてベヘン酸銀を沈澱させることによりベヘン酸銀を製造した。これを濾別しそして次に 10 容量 % の 2-プロパノールおよび 90 容量 % の脱イオン水の混合物で洗浄して残存硝酸ナトリウムを除去した。

45 °C で 12 時間乾燥した後に、ベヘン酸銀を脱イオン水中にアニオン性分散剤であるウルトラフォン (Ultravon)<sup>TM</sup> W およびメルソラト (Mersolat)<sup>TM</sup> H と共に分散させて、予備分散液への急速混合およびマイクロフルイダイザーを用いる均質化後に、20 重量 % のベヘン酸銀、2.1 重量 % のウルトラフォン (Ultravon)<sup>TM</sup> W および 0.203 重量 % のメルソラト (Mersolat)<sup>TM</sup> H を含有する微細に分割さ

れそして安定な分散液を製造した。生じた分散液のpHを約6.5に調節した。  
感光性ハロゲン化銀への部分的な転化並びにフォトサーモグラフィ材料のコーティング、乾燥および処理

比較例3の材料に関して、下記の成分を次に1.5gのベヘン酸銀分散液に加えた：3gのゼラチン(GELATIN)01の10重量%溶液、1gの4のpHのPCO1[3-(トリフェニルーホスホニウム)プロピオン酸ブロマイド]の2.2重量%溶液(すなわちベヘン酸銀に対する約8モル%)および1gのpH4の3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)プロピオン酸の4.5重量%。

コーティング前に生じた分散液を脱イオン水で9.5gの重量に希釈した。

100 $\mu$ mの厚さを有する下塗りされたポリエチレンテレフタレート支持体を次に生じたベヘン酸銀/臭化銀分散液で120 $\mu$ mのブレード設定でドクターブレードコーティングした。生じたフォトサーモグラフィ

材料を最初にコーティング床の上で40℃でそのまま乾燥しそして次に熱風炉の中で50℃で1時間乾燥した。

乳剤層をコーティング床の上で40℃で数分間乾燥した後に乳剤層を酢酸クロム(ゼラチンのための硬膜剤)の5重量%水溶液で30 $\mu$ mのブレード設定でコーティングしたこと以外は比較例4の材料を比較例3のものに関して記載されている通りにして製造した。生じた比較例5のフォトサーモグラフィ材料を次に熱風炉の中で50℃で1時間にわたり硬膜化した。

ゼラチン(GELATIN)01の代わりにゼラチン(GELATIN)02を使用したこと以外は比較例3のものに関して記載されている通りにして比較例3~5の材料の像通りの露光および熱処理を行いそして結果は以下の表1にまとめられている。

表 1 :

ベヘン酸銀に加えられた結合剤						像通りの
結合剤が						露光
加えられ						および熱
た媒体中 結合剤 結合剤						処理後に
比較例	結合剤	の固体の	分散液	の量	乳剤層	得られた
番号	番号	重量%	の pH	[ g ]	添加剤	像品質
3	GEATIN 01	10	5.1	0.3	-	1
4	GEATIN 01	10	5.1	0.3	酢酸	1
					クロム	
5	GEATIN 02	10	5.1	0.3	-	1

発明の実施例 1 ~ 6 4

3 g のゼラチン (GELATIN) 0 1 の 1 0 重量 % 溶液の代わりに表 2 の対応する実施例に関する結合剤および結合剤の量以外は比較例 4 に関して記載されている通りにして発明の実施例 1 ~ 4 の材料を製造した。表 2 はまた結合剤が加えられている分散液媒体中の結合剤の重量 % も結合剤分散液の pH と一緒に示している。

表 2 :

比較例 番号	結合剤 番号	ベヘン酸銀に加えられた結合剤				乳剤層 添加剤	像通りの 露光 および熱 処理後に 得られた 像品質
		結合剤が 加えられ た媒体中 の固体の 重量%	分散液 の pH	結合剤 の量 [ g ]			
1	01	10	4.2	0.3	-		5
2	01	30	4.2	0.3	-		5
	29	2	4.2	0.012			
3	01	30	4.2	0.3	-		5
	29	2	4.2	0.03			
4	01	30	4.2	0.3	-		4
	60	10	4.2	0.1			
5	02	10	3.5	0.3	-		4
6	03	10	4.0	0.3	-		5
7	04	10	4.5	0.3	-		3
8	05	10	4.8	0.3	-		5



9	06	10	4.2	0.3	-	5
10	07	10	4.7	0.3	-	5
11	08	10	4.8	0.3	-	5
12	09	10	5.4	0.3	-	5
13	10	10	5.4	0.3	-	5
14	11	10	4.7	0.3	-	5
15	12	10	5.0	0.3	-	5
16	13	10	5.4	0.3	ブチルグ	5
					リコール	
					アセテート	
17	14	10	4.4	0.3	-	5
18	15	10	4.4	0.3	-	4
19	16	10	5.7	0.3	-	5
20	17	10	5.2	0.3	-	5
21	18	10	5.9	0.3	-	3
22	19	10	4.8	0.3	-	5
23	20	10	5.5	0.3	-	5
24	21	10	3.6	0.3	-	5
25	22	10	4.1	0.3	-	5
26	24	10	4.9	0.3	-	4
27	25	10	5.2	0.3	-	5
28	26	10	5.3	0.3	-	4
29	27	10	5.2	0.3	-	4
30	28	10	3.9	0.3	-	3

31	30	10	3.3	0.3	-	4
32	31	10	3.5	0.3	-	3
33	32	10	4.0	0.3	-	4
34	33	10	3.9	0.3	-	4
35	34	10	3.3	0.3	-	4
36	35	10	3.7	0.3	-	3
37	36	10	3.6	0.3	ポリビニ ルアルコ ール+	3
					フタル酸 ジブチル	
38	37	10	4.2	0.3	ポリビニ ルアルコ ール	4
39	38	10	4.0	0.3	-	5
40	40	10	8.8	0.3	可塑剤	3
					(40重量%)	
41	41	10	5.9	0.3	-	3
42	42	10	3.8	0.3	-	4
43	43	10	5.2	0.3	-	3
44	44	10	5.9	0.3	-	3
45	45	10	5.1	0.3	-	3
46	46	10	5.7	0.3	-	3
47	47	10	4.4	0.3	-	3

48	48	10	4.6	0.3	N-メチル -ピロリ ドン(4%)	3
49	49	10	4.3	0.3	-	3
50	51	10	5.9	0.3	-	4
51	52	10	4.1	0.3	-	4
52	53	10	4.7	0.3	-	5
53	54	10	4.8	0.3	-	5
54	55	7.5		0.338	-	5
55	56	10	5.3	0.3	DOWANOL PM (9%)	4
56	57	10	4.6	0.3	-	4
57	58	10	7.5	0.3	-	4
58	59	10	7.4	0.3	-	3
59	60	5.5	6.1	0.3	-	5
60	60	5.5	6.1	0.3	-	5
	+TMOS	24	2.0	0.24		5
61	61	5	7.7	0.3	-	3
62	62	5	4.5	0.3	-	4
63	63	5	5.8	0.3	-	3
64	64	5	6.5	0.3	-	3

表 2 に示された像品質結果は、水溶性および水一分散性重合体を有する水性媒体からコーティングされたフォトサーモグラフィベヘン酸銀乳剤層は先行技術により教示されたゼラチンを結合剤として有する水性媒体からコーティングされたものと比べてかなり改良された像品質を示す。

スチレン-含有、ジエン-含有および(メタ)アクリレート-含有共重合体を

結合剤として有する水性媒体からコーティングされたベヘン酸銀フォトサーモグラフィ乳剤層は特に良好な像品質を示す。

#### 本発明の実施例 65

34 kg のベヘン酸を 340 L のイソプロパノール中に 65℃ で最初に溶解しそして次に攪拌しながら水酸化ナトリウムの 0.25 N 溶液を 8.7 の溶液の pH が得られるまで加えることにより、ベヘン酸ナトリウム溶液を製造した。これは約 400 L の 0.25 N NaOH を必要とした。蒸発および希釈の組み合わせにより、生じた溶液の濃度を次に 8.9 重量 % のベヘン酸ナトリウム濃度に調節しそして溶媒混合物中のイソプロパノールの濃度を 16.7 容量 % に調節した。

ベヘン酸銀の合成を光の不存在下で 400 mV の一定 UAg において下記の通りに行なった：二重壁反応器中で 30 g のゼラチン (GELATIN) 0.1 の 750 mL の蒸留水中の攪拌されている溶液に、数滴の硝酸銀の 2.94 M 水溶液を加えて UAg を反応の開始時に 400 mV に調節しそして次に製造法は以上で記載されている 3.74 mL のベヘン酸ナトリウム溶液を 78℃ の温度で反応器中に 46.6 mL / 分の速度で計量添加しそして同時に硝酸銀の 2.94 M 水溶液を反応器に計量添加し、その添加速度は反応器中の分散媒体中で  $400 \pm 5$  mV の UAg を保つのに必要な硝酸銀溶液の量により調節された。ベヘン酸ナトリウムおよび

硝酸銀溶液の両者を分散媒体表面のすぐ下に置かれた小さい直径の管を介して分散媒体に加えた。

添加段階の終わりまでに、0.092 モルのベヘン酸ナトリウムおよび 0.101 モルの硝酸銀が加えられた。混合物を次にさらに 30 分間攪拌した。

72℃ のこの懸濁液に、95 重量 % の臭化カリウムおよび 5 重量 % のヨウ化カリウムから製造されたハロゲン化物中 2.94 モルの水溶液を、225 mV の UAg が得られるまで、攪拌しながら滴下した。この工程は 7.5 mL のハロゲン化物溶液を必要とし、それにより臭化銀およびヨウ化銀が製造されそして遊離銀イオン濃度は強く減じられた。この工程でベヘン酸銀の一部もハロゲン化銀に転化された。ハロゲン化物溶液の添加後に、反応混合物を 72℃ でさらに 30 分間攪拌した。この段階後に得られた分散液は 0.079 モルのベヘン酸銀および 0.

0.22 モルのハロゲン化銀を含有していた。

0.014 g のスクシンイミドを 10 g のこのベヘン酸銀／ハロゲン化銀分散液に加えそして 1 mL のバインダー (BINDER) 0.2 の 30 重量 % 水性分散液を加えた。生じた分散液を 40℃ の温度で、120  $\mu$ m のスリット幅を有するドクターブレードコーターを用いて、下塗りされた 100  $\mu$ m 厚さのポリエステルシート上にコーティングした。乾燥後に、層を 50  $\mu$ m のスリット幅を有するドクターブレードコーターを用いて 3,4-ジヒドロキシフェニルプロピオン酸の 3.9 % 水溶液でコーティングした。加熱を 95℃ における 10 秒間の代わりに 85℃ で 30 秒間行ったこと以外は比較例 1 に関して記載されている通りにして、乾燥後に生じたフォトサーモグラフィ材料を像通りに露光し、熱現像しそして

生じた像を評価した。4 の数値による点数に値する低いかぶり濃度を有する良好な品質の像が得られた。

#### 本発明の実施例 66

1 mL のバインダー (BINDER) 0.2 の 30 重量 % 水性分散液を 1 mL のバインダー (BINDER) 2.2 の 25 重量 % 水性分散液により置換したこと以外は本発明の実施例 65 に関して記載されている通りにして本発明の実施例 66 のフォトサーモグラフィ記録材料を製造した。

本発明の実施例 65 に関して記載されている通りにして、乾燥後に生じたフォトサーモグラフィ材料を像通りに露光し、熱現像しそして生じた像を評価した。本発明の実施例 65 のフォトサーモグラフィ記録材料と同様な写真結果が得られた。

#### 本発明の実施例 67

1 mL のバインダー (BINDER) 0.2 の 30 重量 % 水性分散液を 1 mL のバインダー (BINDER) 2.3 の 20 重量 % 水性分散液により置換したこと以外は本発明の実施例 65 に関して記載されている通りにして本発明の実施例 67 のフォトサーモグラフィ記録材料を製造した。

本発明の実施例 65 に関して記載されている通りにして、乾燥後に生じたフォトサーモグラフィ材料を像通りに露光し、熱現像しそして生じた像を評価した。

本発明の実施例 65 のフォトサーモグラフィ記録材料と同様な写真結果が得られた。

#### 本発明の実施例 68

1 mL のバインダー (BINDER) 02 の 30 重量% 水性分散液を 1 mL のバインダー (BINDER) 53 により置換したこと以外は本発明の実施例 65 に関して記載されている通りにして本発明の実施例 68 のフォトサーモ

グラフィ記録材料を製造した。

本発明の実施例 65 に関して記載されている通りにして、乾燥後に生じたフォトサーモグラフィ材料を像通りに露光し、熱現像しそして生じた像を評価した。本発明の実施例 65 のフォトサーモグラフィ記録材料と同様な写真結果が得られた。

#### 本発明の実施例 69

ベヘン酸銀 / ハロゲン化銀 - 乳剤のその場での製造

34 g (0.1 モル) のベヘン酸を 340 mL の 2-プロパノール中に 65 °C で溶解し、400 mL の 0.25 M 水性水酸化ナトリウムを攪拌されているベヘン酸溶液に加えることによりベヘン酸をベヘン酸ナトリウムに転化しそして最後に 250 mL の 0.4 M 水性硝酸銀を加えてベヘン酸銀を沈澱させることによりベヘン酸銀を製造した。これを濾別しそして次に 10 容量% の 2-プロパノールおよび 90 容量% の脱イオン水の混合物で洗浄して残存硝酸ナトリウムを除去した。

45 °C で 12 時間乾燥した後に、ベヘン酸銀を脱イオン水中にアニオン性分散剤であるウルトラフォン (Ultravon)<sup>TM</sup> W およびメルソラト (Mersolat)<sup>TM</sup> H と共に分散させて、予備分散液を製造するための急速混合およびマイクロフレイダイザーを用いる均質化後に 20 重量% のベヘン酸銀、2.1 重量% のウルトラフォン (Ultravon)<sup>TM</sup> W および 0.203 重量% のメルソラト (Mersolat)<sup>TM</sup> H を含有する微細に分割されそして安定な分散液を製造した。生じた分散液の pH を約 6.5 に調節した。

下記の成分：1 g の 30 重量% 濃度のバインダー (BINDER) 01、0.013 g

のスクシンイミド、0.1 g のサポニンの脱イオン水とメタノールとの混合物中  
11重量%溶液およびベヘン酸銀に関して8モル%の

PC01の濃度に相当する2.4 g の3-(トリフェニル-ホスホニウム)プロピ  
オン酸ブロマイド・ペルブロマイド(PC01)の1.28重量%水溶液を次に攪  
拌しながら1.5%のベヘン酸銀分散液に加えて、ベヘン酸銀の一部から臭化銀  
へのその場での転化を行った。

#### 生じたベヘン酸銀/臭化銀分散液の透過型電子顕微鏡写真

生じた分散液の50,000倍の倍率(1cm=200nm)で撮られた透過  
型電子顕微鏡写真が図1に示されている。大きな棒形の粒子がベヘン酸銀である  
。これらのベヘン酸銀粒子上に均一に分布されそしてこれらの粒子間にも均一に  
分布されている直径が $\leq 40$  nm非常に小さい黒色粒子が臭化銀粒子である。

#### フォトサーモグラフィ材料のコーティングおよび乾燥

100  $\mu$ m厚さを有する下塗りされたポリエチレンテレフタレート支持体をベヘ  
ン酸銀/臭化銀分散液で60  $\mu$ mのブレード設定でドクターブレードコーティン  
グした。コーティング床の上での40℃における数時間の乾燥後に、乳剤層を次  
に3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)プロピオン酸の2.44重量%水溶液で3  
0  $\mu$ mのブレード設定でドクターブレードコーティングした。生じたサーモグラ  
フィ材料をコーティング床の上で数分間にわたり40℃で自然乾燥しそして次に  
熱風乾燥箱の中で50℃で1時間乾燥した。

#### 像通りの露光および熱処理

生じたフォトサーモグラフィ材料を次に比較例1に関して記載されている通り  
にして像通りに露光し、熱現像しそして像を評価した。5の数値による点数に値  
する高いコントラストおよび良好な鮮鋭度を有する非常に良好な像が得られた。

#### 本発明の実施例70

使用した結合剤を変え、30重量%濃度のバインダー(BINDER)01の代わりに  
1 g の30重量%濃度のバインダー(BINDER)02を使用したこと以外は本発明の  
実施例69に記載されている通りにして本発明の実施例70の材料を製造した。

比較例 1 に関して記載されている通りの生じた材料の像通りの露光および熱処理で本発明の実施例 6 9 の材料の場合のように像品質に対して 5 の点数に値する高いコントラストを有する非常に良好な像を生じた。

#### 本発明の実施例 7 1

使用した結合剤を変え、30 重量 % 濃度のバインダー (BINDER) 0 1 の代わりに 1 g の 30 重量 % 濃度のバインダー (BINDER) 0 3 を使用したこと以外は本発明の実施例 6 9 に記載されている通りにして本発明の実施例 7 1 の材料を製造した。比較例 1 に関して記載されている通りの生じた材料の像通りの露光および熱処理で本発明の実施例 6 9 の材料の場合のように像品質に対して 5 の点数に値する高いコントラストを有する非常に良好な像を生じた。

本発明の好適な態様を詳細に記載してきたが、ここで下記の請求の範囲に詳細に定義されている本発明の範囲から逸脱しないで多くの改変を行えることは当技術の専門家に明らかになるであろう。

#### 図面：

図 1 は本発明の実施例 6 9 の製造過程で製造されるペヘン酸銀 / 臭化銀分散液の 5 0 , 0 0 0 倍の倍率の透過型電子顕微鏡写真を示す。



[ 図 1 ]

Figure 1



BEST AVAILABLE COPY

【手続補正書】特許法第 1 8 4 条の 8 第 1 項

【提出日】 1 9 9 7 年 6 月 1 7 日

【補正内容】

本発明の別の目的は、実質的に非感光性の有機銀塩、それと触媒的に関連する感光性ハロゲン化銀および有機銀塩のための有機還元剤をベースにし、水性媒体からコーティングできるフォトアドレス可能で熱で現像可能な要素を含んでなるフォトサーモグラフィ記録材料を提供することである。

本発明の他の目的は、湿潤処理段階なしで像形成後に減じられたプリントアップを有するフォトサーモグラフィ記録材料を提供することである。

本発明のさらに他の目的は安定な像を得るための湿潤処理段階を必要としないフォトサーモグラフィ記録材料を提供することである。

本発明のさらに別の目的は上記の改良された特徴を有するフォトサーモグラフィ記録材料を提供することである。

本発明の他の目的および利点は以下の記述から明らかになるであろう。

#### 発明の要旨

本発明によれば、( i ) 有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩の粒子の懸濁液を製造し、( ii ) フォトサーモグラフィ像形成に必要な成分を含有する 1 種の水性分散液または複数の水性分散液を製造し、( iii ) 1 種の水性分散液または複数の水性分散液を支持体上にコーティングする段階を含んでなる、支持体並びに有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩と触媒的に関連する感光性ハロゲン化銀、それと熱作用関係にある有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩のための有機還元剤および結合剤を含有するフォトアドレス可能で熱で現像可能な要素を含む黒白フォトサーモグラフィ記録材料の製造方法であって、結合剤が重合体ラテックスであることを特徴とする黒白フォトサーモグラフィ記録材

料の製造方法が提供される。フォトアドレス可能で熱で現像可能な要素は水性媒体からコーティングされそして湿潤処理段階なしに安定な像を形成することができる。

( i ) 上記の黒白フォトサーモグラフィ記録材料をフォトサーモグラフィ記録

材料が感受性である化学線源に像通りに露呈し、そして (ii) 該像通りに露呈されたフォトサーモグラフィ記録材料を熱的に現像する段階を含んでなるフォトサーモグラフィ記録方法もさらに提供される。

本発明の好適な態様は発明の詳細な記述に開示されている。

#### 発明の詳細な記述

本発明を添付図面を参照しながら以下で例を挙げて記述する。図 1 は本発明の実施例 6 9 の製造過程で製造されるベヘン酸銀／臭化銀分散液の 5 0 , 0 0 0 倍の倍率の透過型電子顕微鏡写真を示す。

#### 水性

本発明の目的のための水性という語は水と水－混和性有機溶媒、例えばアルコール類、例えばメタノール、エタノール、2－プロパノール、ブタノール、イソ－アミルアルコール、オクタノール、セチルアルコールなど；グリコール類、例えばエチレングリコール；グリセリン；N－メチルピロリドン；メトキシプロパノール；並びにケトン類、例えば2－プロパノンおよび2－ブタノンなど、との混合物を含む。

#### 水－分散性および水溶性結合剤

本発明によれば、フォトアドレス可能で熱で現像可能な要素は非－蛋白質系の水溶性結合剤、非－蛋白質系の水－分散性結合剤または非－蛋白質系の水溶性結合剤と非－蛋白質系の水－分散性結合剤の混合物を含んでなる結合剤を含んでなる。

本発明の好適な態様では、結合剤は重合体ラテックスである。本発明の特に好適な態様では、重合体ラテックスは 4 7 . 5 重量 % のメタクリル酸メチル、4 7 . 5 重量 % のブタジエンおよび 5 重量 % のイタコン酸よりなる三元共重合体の水性分散液；5 0 重量 % のアクリル酸エチル、3 3 . 5 重量 % のメタクリル酸メチルおよび 1 6 . 5 重量 % のメタクリル酸よりなる三元共重合体の水性分散液；並びに 9 5 重量 % のアクリル酸エチルおよび 5 重量 % のメタクリル酸よりなる共重合体の水性分散液よりなる群から選択される。重合体ラテックスの製造は "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition", published by J

ohn Wiley & Sons, New York in 1995, pages 51 to 68; "Emulsion Polymerization", by D. C. Blackley, published by Applied Science, London in 1975; contribution by G. Lichti, R. G. Gilbert and D. H. Napper in "Emulsion Polymerization", edited by I. Piirma and published by Academic Press in 1982; および the contribution by D. H. Napper and R. G. Gilbert in "Comprehensive Polymer Science", edited by G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo and P. Sigwalt and published by Pergamon Press, New York in 1989 に記載されている。

特に好適な態様では、結合剤はジエンー単量体およびメタクリレートよりなる群から選択される単量体単位を含んでなる重合体である。

別の特に好適な態様では、結合剤はスチレンおよびアクリレートよりなる群から選択される単量体単位を含んでなる重合体である。

本発明に従う非-蛋白質系の水溶性結合剤、非-蛋白質系の水-分散性結合剤または非-蛋白質系の水溶性結合剤と非-蛋白質系の水-分散性結合剤の混合物の選択における重要な予備条件はそれらが存在する他

の成分と連続層を形成するそれらの能力である。

水-分散性結合剤はいずれかの水-不溶性重合体、例えば水-不溶性セルロース誘導体、 $\alpha, \beta$ -エチレン系不飽和化合物から誘導される重合体、例えばポリ塩化ビニル、後-塩素化されたポリ塩化ビニル、塩化ビニルおよび塩化ビニリデンの共重合体、塩化ビニルおよび酢酸ビニルの共重合体、ポリ酢酸ビニルおよび部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、繰り返しビニルアルコール単位の一部だけがアルデヒドと反応していてもよい出発物質としてのポリビニルアルコールから製造されるポリビニルアセタール類、好適にはポリビニルブチラール、アクリロニトリルおよびアクリルアミドの共重合体、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリスチレンおよびポリエチレンまたはそれらの混合物であることができる。少量のビニルアルコール単位を含有する特に適するポリビニルブチラールはモンサント(Monsanto) U S A の商品名ブトバル(BUTVAR) B 7 9 として販売されておりそして紙および適当に下塗り

されたポリエステル支持体に良好な接着性を与える。溶解する重合体の最小粒子を生ずる非常に小さい重合体粒子およびそれよりわずかに大きい分散液中のもの場合には重合体分散液および重合体溶液の間には明白な区切られた変移がないことに注意すべきである。

例えば青色を有していてもよい。

ハードコピー分野では白色の不透明ベース上のフォトサーモグラフィ記録材料が使用されるが、医学診断分野では黒色に像形成されたトランスパレンシーがライトボックスを用いて操作する検査技術において広く使用されている。

上記のものの他に下記の成分が本発明を説明する実施例および比較例のフォトサーモグラフィ記録材料の中で使用された。

ゼラチン (GELATIN) O 1 : アグファ・ゼラチンファブリク (AGFA GELATINFABRIK)  
正式にはコエッフ・アンド・ゾーエン (KOEPPF & SOEHEN) からのタイプ K 7 5 9  
8 (低粘度ゼラチン)

ゼラチン (GELATIN) O 2 : アグファ・ゼラチンファブリク (AGFA GELATINFABRIK)  
正式にはコエッフ・アンド・ゾーエン (KOEPPF & SOEIIEN) からのタイプ K 1 6 3  
5 3 (高粘度ゼラチン)

T M O S : オルト珪酸テトラメチル

下記の実施例および比較例は本発明を説明するものである。実施例で 사용되는百分率および比は断らない限り重量による。

#### 比較例 1

U S - P 4 , 5 2 9 , 6 8 9 に開示されている有機スルフィン酸銀を基にしたフォトサーモグラフィ材料に関する現状技術の、有機カルボン酸の銀塩を基にしたフォトサーモグラフィ材料への応用

#### ヘキサデシルスルフィン酸銀分散液

5 g のヘキサデシルスルフィン酸を 1 2 . 5 m L の非イオン性界面活性剤 N O N 0 3 の 1 0 重量 % 水溶液および 8 2 . 5 g の脱イオン水とボールミル中で混合してヘキサデシルスルフィン酸銀の微細で且つ安定

な分散液を製造した。

感光性臭化銀の部分的転化並びにフォトサーモグラフィ材料のコーティング、乾燥および処理

実験 A ( = U S - P 4 , 5 2 9 , 6 8 9 の発明の実施例 1 3 )

下記の成分を攪拌しながら 6 . 8 g のヘキサデシルスルフィン酸銀分散液に加えた : 1 g のバインダー ( BINDER ) 0 2 ( U S - P 4 , 5 2 9 , 6 8 9 の発明の実施例で使用されたラテックス ) の 2 0 重量 % 水性分散液、 0 . 4 g の ( ヘキサデシルスルフィン酸銀を臭化銀に部分的に転化させるための ) 臭化カリウムの 0 . 1 5 N 水溶液および 1 . 4 4 g の 4 - メチル - 1 - フェニル - ピラゾリジン - 3 - オン ( フェニドン B ) の 5 % メタノール溶液。

#### 像通りの露光および熱処理

比較例 1 の実験 A、B、C および D で製造されたフォトサーモグラフィ材料を次にアグファ・ゲヴァルト ( Agfa-Gevaert ) " D L 2 0 0 0 露光装置の中で材料と接触する試験オリジナルを通して紫外線に露光し、その後、加熱された金属塊上で 9 5 ° C に加熱して高いコントラストおよび良好な鮮鋭度を有する非常に良好な像を形成した。得られた像の品質を定性的に評価しそして 0 ~ 5 の間の数値による点数を与え、これらの値は

0 = 像なし

1 = 非常に弱い像

2 = 弱い像

3 = 中程度の像品質

4 = 良好な像

5 = 高いコントラストおよび良好な鮮鋭度を有する非常に良好な像に相当する。

実験 A、B、C および D からのフォトサーモグラフィ材料は全てコーティングおよび乾燥後に顕著に増加した光学濃度を示した。像通りの露光およびその後の熱処理は光学濃度における増加を生じたが、全ての材料に関する像の相違はなかった。実験 A、B、C および D の全ての材料は従って像品質に関する 0 の点数がつけられた。

比較例 1 のフォトサーモグラフィ材料を用いて得られた非常に劣悪な像形成結果が、US-P 4,529,689 の発明の実施例で使用された非-蛋白質系結合剤の当技術の専門家に自明ではない本発明の有機カルボン酸の銀塩の如き他の銀塩のための使用をもたらす。

#### 比較例 2

US-P 4,504,575 に開示されている有機スルホン酸銀を基にしたフォトサーモグラフィ材料に関する現状技術の、有機カルボン酸の銀塩を基にしたフォトサーモグラフィ材料への応用

#### ヘキサデシルスルフィン酸銀分散液

5 g のヘキサデシルスルフィン酸を 12.5 mL の非-イオン性界面活性剤 NONO 3 の 10 重量% 水溶液および 82.5 g の脱イオン水とボールミル中で混合してヘキサデシルスルフィン酸銀の微細で且つ安定な分散液を製造した。

感光性臭化銀の部分的転化並びにフォトサーモグラフィ材料のコーティング、乾燥および処理

#### 実験 A :

ヘキサデシルする燐酸銀をヘキサデシルスルホン酸銀で置換したこと以外は比較例 1 の実験 B に関して以上で記載されている通りにして実験 A を行った。

#### 実験 B :

ゼラチン (GELATIN) 02 の 5 % 溶液の添加を省いたこと以外は実験 A に関して以上で記載されている通りにして実験 B を行った。

#### 実験 C :

バインダー (BINDER) 02 の 20 % 水性分散液の量を 1 g から 4.2 g に増加したこと以外は実験 B に関して以上で記載されている通りにして実験 C を行った。

#### 像通りの露光および熱処理

比較例 2 の実験 A、B および C で製造されたフォトサーモグラフィ材料を次に比較例 1 のフォトサーモグラフィ材料に関して記載されている

通りにして像通りに露光しそして熱処理した。

実験 A、B および C からのフォトサーモグラフィ材料は全てコーティングおよび乾燥後に顕著に増加した光学濃度を示した。像通りの露光およびその後の熱処理は光学濃度における増加を生じたが、実験 C のフォトサーモグラフィ材料だけが像の相違を示しそしてそれだけが劣悪なコントラストを有した。実験 A、B および C の材料は従って像品質に関して各々 0、0 および 1 の点数がつけられた。

比較例 2 のフォトサーモグラフィ材料を用いて得られた非常に劣悪な像形成結果が、例えば US-P 4,504,575 の発明の実施例で使用されたラテックスであるバインダー (BINDER) 57 の如き非-蛋白質系結合剤の当技術の専門家に自明ではない本発明の有機カルボン酸の銀塩の如き他の銀塩のためのコーティングとしての使用をもたらす。

#### 比較例 3 ~ 5

##### ベヘン酸銀 / ハロゲン化銀 - 乳剤のその場での製造

34 g (0.1 モル) のベヘン酸を 340 mL の 2-プロパノール中に 65 °C で溶解し、400 mL の 0.25 M 水性水酸化ナトリウムを撹拌されているベヘン酸溶液に加えることによりベヘン酸をベヘン酸ナトリウムに転化しそして最後に 250 mL の 0.4 M 水性硝酸銀を加えてベヘン酸銀を沈澱させることによりベヘン酸銀を製造した。これを濾別しそして次に 10 容量 % の 2-プロパノールおよび 90 容量 % の脱イオン水の混合物で洗浄して残存硝酸ナトリウムを除去した。

45 °C で 12 時間乾燥した後に、ベヘン酸銀を脱イオン水中にアニオン性分散剤であるウルトラフォン (Ultravon)<sup>TM</sup> W およびメルソラト (Mersolat)<sup>TM</sup> H と共に分散させて、予備分散液への急速混合およびマイクロ

フルイダイザーを用いる均質化後に、20 重量 % のベヘン酸銀、2.1 重量 % のウルトラフォン (Ultravon)<sup>TM</sup> W および 0.203 重量 % のメルソラト (Mersolat)<sup>TM</sup> H を含有する微細に分割されそして安定な分散液を製造した。生じた分散液の pH を約 6.5 に調節した。

感光性ハロゲン化銀への部分的な転化並びにフォトサーモグラフィ材料のコーティング、乾燥および処理



比較例 3 の材料に関して、下記の成分を次に 1.5 g のベヘン酸銀分散液に加えた：3 g のゼラチン (GELATIN) 0.1 の 10 重量 % 溶液、1 g の pH 4 の PC 0.1 [3-(トリフェニルホスホニウム)プロピオン酸ブロマイド] の 2.2 重量 % 溶液 (すなわちベヘン酸銀に対する約 8 モル %) および 1 g の pH 4 の 3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)プロピオン酸の 4.5 重量 %。

#### 請求の範囲

1. (i) 有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩の粒子の懸濁液を製造し、  
(ii) フォトサーモグラフィ像形成に必要な成分を含有する 1 種の水性分散液または複数の水性分散液を製造し、(iii) 該 1 種の水性分散液または複数の水性分散液を支持体上にコーティングする段階を含んでなる、支持体並びに有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩と触媒的に関連する感光性ハロゲン化銀、それと熱作用関係にある有機カルボン酸の該実質的に非感光性の銀塩のための有機還元剤および結合剤を含有するフォトアドレス可能で熱で現像可能な要素を含む黒白フォトサーモグラフィ記録材料の製造方法であって、該結合剤が重合体ラテックスであることを特徴とする黒白フォトサーモグラフィ記録材料の製造方法。
2. 該重合体ラテックスが 47.5 重量 % のメタクリル酸メチル、47.5 重量 % のブタジエンおよび 5 重量 % のイタコン酸よりなる三元共重合体の水性分散液；50 重量 % のアクリル酸エチル、33.5 重量 % のメタクリル酸メチルおよび 16.5 重量 % のメタクリル酸よりなる三元共重合体の水性分散液；並びに 95 重量 % のアクリル酸エチルおよび 5 重量 % のメタクリル酸よりなる共重合体の水性分散液よりなる群から選択される、請求の範囲第 1 項記載の方法。
3. 該重合体ラテックスがジエン-単量体およびメタクリレートよりなる群から選択される単量体単位を含む、請求の範囲第 1 項記載の方法。
4. 該重合体ラテックスがスチレンおよびアクリレートよりなる群から選択される単量体単位を含む、請求の範囲第 1 項記載の方法。
5. 該フォトアドレス可能で熱で現像可能な要素が、保護層が付与されている、前記請求の範囲のいずれかに記載の方法。

6. 該フォトアドレス可能で熱で現像可能な要素がさらに波長範囲 600 ~ 1100 nm における吸収極大を有する染料を含有する、前記請求の範囲のいずれかに記載の方法。

7. 該感光性ハロゲン化銀の濃度が有機カルボン酸の該実質的に非感光性の銀塩の 0.1 ~ 35 モル % である、前記請求の範囲のいずれかに記載の方法。

8. 有機カルボン酸またはその塩の水溶液または懸濁液、および銀塩の水溶液の水性液体への同時計量添加、並びに該有機カルボン酸またはその塩の該水溶液または懸濁液の該計量添加により有機カルボン酸の実質的に非感光性の銀塩の粒子の該懸濁液を製造し、および / または該銀塩の該水溶液を該水性液体中の銀イオンの濃度または該銀塩のアニオンの濃度により調節する、前記請求の範囲のいずれかに記載の方法。

9. 該方法がさらに該感光性ハロゲン化銀の粒子を有機カルボン酸の該実質的に非感光性の銀塩の粒子と関連している過剰の銀イオンから製造する段階を含んでなる、前記請求の範囲のいずれかに記載の方法。

10. ( i ) 前記請求の範囲のいずれかに記載の方法により製造された黑白フォトサーモグラフィ記録材料を該フォトサーモグラフィ記録材料が感受性である化学線源に像通りに露呈し、そして ( ii ) 該像通りに露呈されたフォトサーモグラフィ記録材料を熱的に現像する段階を含んでなるフォトサーモグラフィ記録方法。

## 【 国 際 調 査 報 告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No PCT/EP 96/02581
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 G03C1/498		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G03C		
Documentation searched other than minimum documentation so the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 385 761 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 12 September 1990 see page 4, line 26 - line 30; claims; example 2	1,8,10, 11
Y	see page 40; example 5 ---	9
X	GB 1 352 970 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 14 August 1974 see claims; example 3 ---	1,7,8, 10,11
X	EP 0 212 534 A (AGFA-GEVAERT AG) 4 March 1987 see page 4, line 33 - page 5, line 17; claims; examples see page 18, line 27 - page 19, line 22 ---	1-3,7,8, 10,11
Y	---	9
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  26 November 1996		Date of mailing of the international search report  19. 12. 96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 LV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Buscha, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/02581

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 174 135 A (KONISHIROKU PHOTO INDUSTRY CO., LTD.) 12 March 1986 see page 32, line 22 - page 33, line 2; claims	1,6,8, 10,11
Y	see page 39, line 17 - line 22 ---	9
X	GB 2 063 500 A (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 3 June 1981 see page 2, line 30 - page 3, line 2; claims; example 15	1-6,8, 10,11
Y	---	9
X	EP 0 439 944 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 7 August 1991 see example 2 ---	1
Y	DE 28 19 855 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 9 November 1978 see the whole document ---	9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 105 (P-195) [1250] , 7 May 1983 & JP 58 028737 A (KONISHIROKU SHASHIN KOGYO K.K.), 19 February 1983, see abstract	1-8,10, 11
Y	---	9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 198 (P-537) [2466] . 20 January 1987 & JP 61 193142 A (KONISHIROKU PHOTO INDUSTRY CO., LTD.), 27 August 1986, see abstract -----	1-8,10, 11
Y		9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02581

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-386761	12-09-90	JP-A- 2235060 JP-A- 3044637 US-A- 5051349	18-09-90 26-02-91 24-09-91
GB-A-1362970	14-08-74	BE-A- 774436 FR-A- 2113040	14-02-72 23-06-72
EP-A-212534	04-03-87	DE-A- 3530156 JP-A- 62050754 US-A- 4810628	05-03-87 05-03-87 07-03-89
EP-A-174135	12-03-86	JP-B- 2057298 JP-A- 61052643 US-A- 4770981	04-12-90 15-03-86 13-09-88
GB-A-2063500	03-06-81	JP-C- 1236801 JP-A- 56067841 JP-B- 59013728 AU-B- 535681 AU-A- 6418180 BE-A- 886046 CA-A- 1148012 DE-A- 3042331 FR-A- 2469740 US-A- 4327176	31-10-84 08-06-81 31-03-84 29-03-84 14-05-81 06-05-81 14-06-83 27-05-81 22-05-81 27-04-82
EP-A-439944	07-08-91	CA-A- 2029980 JP-A- 5197066	01-08-91 06-08-93
DE-A-2819855	09-11-78	JP-C- 1130652 JP-A- 53137096 JP-B- 57021488 GB-A- 1580317 US-A- 4157289	17-01-83 30-11-78 07-05-82 03-12-80 05-06-79

---

フロントページの続き

(72)発明者   ギリアムス, イバン  
              ベルギー・ビー2640モルトセル・セブテス  
              トラート27・アイ   アイイー3800・アグフ  
              アーゲヴェルト・ナームローゼ・フエンノ  
              ートシャツプ